

**UNTERSUCHUNGEN
DER SORPTION AN AMORPHEN HYDROXIDEN**

**Reaktionen im System H_2O / $\text{Fe}(\text{OH})_3$ / Mn^{2+}
bei Anwesenheit verschiedener Natriumsalze**

vorgelegt von
Lutz-Werner Friedemann
aus Potsdam

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

1977

UNTERSUCHUNGEN DER SORPTION AN AMORPHEN HYDROXIDEN

Reaktionen im System $\text{H}_2\text{O} / \text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Mn}^{2+}$
bei Anwesenheit verschiedener Natriumsalze

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Lutz - Werner Friedemann
aus Potsdam



1. Gutachter: Prof. Dr. J. Simon

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 14. April 1977

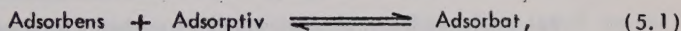
Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>A. Begriffsbildung und Problemstellung</u>	5
<u>B. Die Adsorbentien $\text{Fe}(\text{OH})_3^x$</u>	
B. 1. Darstellungsmöglichkeiten	8
B. 1. 1. Ionenaustausch Anion/ OH^- in Fe^{3+} -Lösungen	8
B. 1. 2. Anodisches Auflösen von Eisen	8
B. 1. 3. Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit Basen aus Fe^{3+} -Lösungen	10
B. 1. 3. 1. Eisen(III)-Lösungen	11
B. 1. 3. 2. Fällungsbase	12
B. 1. 3. 3. Fällungs- und Reaktionsapparatur	14
B. 2. Physikalische und chemische Eigenschaften der Adsorbentien	16
B. 2. 1. Anioneneinfluß auf den OH^- -Verbrauch bei der Herstellung von $\text{Fe}(\text{OH})_3^x$	16
B. 2. 2. Anionensorption	19
B. 2. 3. Röntgendiagramm der Adsorbentien	21
<u>C. Das Adsorptiv Mangan(II) und seine Bestimmung</u>	
C. 1. Das System $\text{Mn}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$	21
C. 2. Polarographische Mangan(II)-bestimmung	22
<u>D. Das Adsorbat $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$</u>	
D. 1. Herstellungsmethoden des Adsorbates	26
D. 2. Eingrenzung der Meßbereiche der Variablen	30
D. 3. Ergebnisse der statischen Untersuchungen	32
D. 3. 1. Sorption von Mn^{2+} an $\text{Fe}(\text{OH})_3^c$	32
D. 3. 2. Sorption von Mn^{2+} an $\text{Fe}(\text{OH})_3^p$	36
D. 3. 3. Sorption von Mn^{2+} an $\text{Fe}(\text{OH})_3^s$	38
D. 3. 4. Mitfällung von Mn^{2+} und $\text{Fe}(\text{OH})_3$	42
<u>E. Sorptionskinetik von Mangan(II)-Ionen an Eisen(III)-hydroxid</u>	
E. 1. Darstellung der Adsorbentien	43
E. 2. Alterung der Adsorbentien	44
E. 3. Ausschluß äußerer Einflüsse	44
E. 4. Messung des pH-Wertes und der Mn^{2+} -Konzentration	44
E. 5. Ergebnisse der kinetischen Messungen	48

	Seite
E.5.1. Sorptionskinetik von Mn^{2+} an $Fe(OH)_3^C$	48
E.5.2. Sorptionskinetik von Mn^{2+} an $Fe(OH)_3^S$	49
E.5.3. Sorptionskinetik von Mn^{2+} an $Fe(OH)_3^P$	51
E.6. Temperatureinfluß auf die Sorption	52
<u>F. Interpretation der Meßwerte. Modellvorstellungen</u>	
F.1. Kristalline und amorphe Eisen(III)/ O_2/H_2O -Verbindungen	55
F.2. Frisch gefällte Eisen(III)-hydroxide	56
F.3. Vorgänge bei der Hydrolyse	57
F.4. OH^- -Verbrauch während der Sorption	60
F.5. Interpretation der Gleichgewichtsmessungen	64
F.5.1. Sorptionsisotherme nach Langmuir	64
F.5.2. Maximale Sorption als Funktion des pH-Wertes	70
F.5.3. Sorption bei niedrigen pH-Werten	74
F.5.4. Maximale Sorption als Funktion der OH^- -Konzentration	75
F.6. Rechnerische Analyse der kinetischen Messungen	
F.6.1. Reversible und irreversible Reaktionen	77
F.6.2. Empirische Zeitgesetze	78
F.6.3. Reversible Reaktion 1. Ordnung	80
F.6.4. Reversible Reaktionen höherer Ordnung	83
F.6.5. Parallelreaktionen	84
F.6.6. Folgereaktionen mit reversiblen Schritten	85
<u>G. Zusammenfassung</u>	96
<u>H. Literaturverzeichnis</u>	99
<u>I. Meßwerte</u>	101

A. Begriffsbildung und Problemstellung

In heterogenen Systemen sind die physikalischen und chemischen Vorgänge an den Phasengrenzenseit langem von Interesse, besonders weil viele Technologien deren genaue Kenntnis erfordern. Die Wechselwirkungen zwischen einer festen Oberfläche und einer benachbarten gasförmigen oder flüssigen Phase können gekennzeichnet sein durch eine Anreicherung von Komponenten aus diesen Phasen an der Oberfläche des Festkörpers. Man spricht in diesem Fall von Adsorption, ohne zunächst eine Aussage über die Kräfte machen zu wollen, die zu dieser Anreicherung führen. Eine derartige Oberflächenreaktion ist immer dann zu erwarten, wenn die Gibbs-Energie negativ, die Temperatur nicht zu niedrig und eine gewisse Fehlordnung der den Festkörper aufbauenden Teilchen gegeben ist. Aber nicht nur das ist für das Ausmaß und die Art der Adsorption maßgebend. Auch die Struktur und die Ladung des zur Adsorption gelangenden Teilchens, des Adsorptivs, haben großen Einfluß auf die Vorgänge an der Phasengrenze. Adsorbens und Adsorptiv ergeben nach dem Reaktionsablauf das Adsorbat, so daß sich für ein geschlossenes System als Gleichgewicht formulieren läßt:



das die Benennungsweise der Reaktionspartner definiert. Zur zusätzlichen Charakterisierung wird oft das Adsorptiv nach erfolgter Adsorption als Adsorpt bezeichnet.

Bedeutung hat die Adsorption nicht nur in der Technik – das Gebiet der heterogenen Katalyse oder die Flotation bei der Erzaufbereitung seien hier angeführt – sondern auch in der Natur, wo die Adsorptionseigenschaften von Böden in Bezug auf pflanzliche Nährstoffe und Wasser Anbau und Kultivierung begünstigen oder verhindern. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Verwendbarkeit der Adsorptionserscheinungen zur Aufbereitung von Abwässern oder zur Entfernung von Metallsalzen aus ihren Lösungen. Hierbei kann zur Optimierung des Prozesses auch so vorgegangen werden, daß der Festkörper in der zu reinigenden Lösung erst erzeugt wird. Zur Oberflächenreaktion kommt dann die Occlusion, d. h. der Einschluß von Teilchen, begünstigend hinzu. Dieser Vorgang wird als Mitfällung bezeichnet. Er ist in der analytischen Chemie

- speziell der Gravimetrie, bei der es um die Erzeugung und Auswägung definiert zusammengesetzter Niederschläge geht - eine unliebsame Nebenerscheinung, die nur durch Einhaltung bestimmter Fällungsbedingungen oder mit Hilfe von zeitaufwendigen Reinigungsoperationen (z. B. Umfällen) verhindert werden kann.

Über die Kräfte, die all diese verschiedenen Phänomene bewirken, kann allgemein gesagt werden, daß sie elektrostatischer Natur sind und je nach Bindungsfestigkeit zwischen Adsorbens und Adsorptiv von van der Waals-Wirkungen bis hin zu echten chemischen Bindungen reichen. Messungen der Adsorptionsenergien in verschiedenen Systemen legten hier eine Einteilung in Physisorption und Chemisorption nahe, deren Grenzen aber fließend sind. Wegen dieser Tatsache soll in dieser Arbeit ganz allgemein nur von Sorption gesprochen werden, die jede Anreicherung in der Phasengrenze bezeichnen soll, ohne Rücksicht auf die sie bewirkenden Kräfte.

Sorptionserscheinungen an den Oberflächen kristalliner Substanzen wurden mehrfach untersucht und weitgehend geklärt. Die Wahl von Festkörpern mit Kristallstruktur lag nahe, zumal sich wegen des an sich schon recht verwickelten Reaktionsvorganges der Sorption die Verhältnisse einfacher überschauen lassen, wenn eine weitgehend bekannte und über einen großen Zeitbereich konstante Oberflächenstruktur vorliegt. Bei amorphen Verbindungen, die z. B. durch die frisch gefällten Hydroxide des Al^{3+} oder Fe^{3+} repräsentiert werden, kommt als Komplikation für die Untersuchung der Sorption neben den nur ungenau definierbaren Oberflächengegebenheiten die Notwendigkeit hinzu, stets auch die Alterung der Hydroxide zu berücksichtigen. Ein Problem besteht zunächst darin, Hydroxide immer gleicher Oberflächenbeschaffenheit herzustellen, um die Sorptionserscheinungen bei variierten Bedingungen, z. B. einer veränderten Adsorptivkonzentration vergleichend untersuchen zu können.

Eine frühere Arbeit (1) beinhaltete Sorptionsmessungen von Mangan(II)-ionen in Aluminiumhydroxid-Suspensionen. Es wurde die Mitfällung von Mn^{2+} mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Abhängigkeit vom pH und der Mangan(II)-Konzentration in der überstehenden Lösung untersucht. Dabei ergaben sich für konstantes pH Mitfällungsisothermen, die durch einen von Langmuir mitgeteilten Ansatz beschreibbar waren (2). Es zeigte sich, daß die maximale Sorption für Mn^{2+} -Ionen mit dem pH-Wert zunimmt. Zusätzlich konnte der Nachweis erbracht werden, daß die Menge der sorbierten Manganionen

auch von der Art und der Konzentration der in der Lösung befindlichen Anionen abhängt: sie steigt mit wachsender Anionenkonzentration ebenso wie mit zunehmender Anionenladung (z. B. Übergang von Chlorid- zu Sulfationen).

In einer nachfolgenden Veröffentlichung (3) wurden die Ergebnisse weitergehend als sekundäre Austauschadsorption gedeutet, die ihre Ursache überwiegend in einer spezifischen Adsorption von OH^- -Ionen hat.

Ziel dieser Arbeit soll es nun sein, durch Variation des Adsorbens ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ statt $\text{Al}(\text{OH})_3$) bei gleichbleibendem Adsorptiv (Mn^{2+}) die Frage zu beantworten, ob die für das System $\text{Mn}^{2+} / \text{Al}(\text{OH})_3$ gefundenen Ergebnisse und Deutungen auch für ein System $\text{Mn}^{2+} / \text{Fe}(\text{OH})_3$ gelten, also zu verallgemeinern sind. Dazu wird es notwendig sein, über die Adsorbentien, ihre Herstellung und Reaktionen gegenüber Anionen (Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{--} , OH^-) zu referieren, ferner das Reaktionsverhalten des Adsorptivs Mn^{2+} in Lösung allein und bei Anwesenheit von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ unter verschiedenen äußeren Bedingungen zu diskutieren und die Meßmethoden darzulegen, die bei den Untersuchungen angewendet wurden.

Neben dem Adsorbens, dem Adsorptiv und deren Eigenschaften muß auch dem Reaktionsmedium einige Aufmerksamkeit gewidmet werden. Da in dieser Arbeit die Sorptionerscheinungen im wässrigen Medium untersucht werden sollten, muß das als Lösungsmittel verwendete H_2O in allen Fällen möglichst rein sein. Nur so lassen sich Nebenreaktionen durch Einschleppen von Verunreinigungen ausschließen.

Gleiches galt natürlich für die einzusetzenden Substanzen, an die stets p. a. Anforderungen gestellt wurden. In diesem Zusammenhang wird verständlich, daß auch Vorkehrungen ergriffen werden mußten, die einen Einfluß der Bestandteile der Laborluft auf das Sorptionssystem verhinderten.

B. Die Adsorbentien $\text{Fe}(\text{OH})_3^x$

B.1. Darstellungsmöglichkeiten

Zur Darstellung der Adsorbentien kann man verschiedene Wege beschreiten. Möglichkeiten sind z. B. der Austausch der Anionen von Eisen(III)-salzlösungen gegen OH^- an Ionenaustauschern entsprechender Konditionierung, die Fällung aus Fe^{3+} -Lösungen mit verschiedenen anorganischen Basen oder auch die anodische Oxidation von Reineisen in Salzlösungen.

B.1.1. Ionenaustausch Anion / OH^- in Fe^{3+} -Lösungen

Das Verfahren hat den Vorteil, daß Hydroxide darstellbar sind, deren Fremdelektrolytgehalt sehr gering ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Hydroxide meist kristallin sind und somit den Untersuchungsvoraussetzungen „frisch gefällt“ und „amorph“ nicht mehr entsprechen.

B.1.2. Anodisches Auflösen von Eisen

Der elektrolytischen Darstellung von Eisenhydroxiden in Salzlösungen durch anodisches Auflösen von Reineisen wurde deshalb Aufmerksamkeit geschenkt, weil hier die Möglichkeit besteht, den Fremdelektrolytgehalt im Hydroxid durch Vorgabe der Salzkonzentration der Elektrolytlösung festzulegen. Eingeschränkt wird diese Herstellungsmethode durch zwei Faktoren:

1. Die verwendeten Anionen des Elektrolyten dürfen unter den gegebenen Bedingungen selbst nicht an Redoxreaktionen teilnehmen. So kommt Cl^- als Anion nicht in Frage, weil die Gefahr der Cl_2 -Bildung besteht und damit die Konstanz der Elektrolytzusammensetzung während der Elektrolyse nicht gewährleistet ist. Verwendbare Anionen wären hier aber Sulfat und Perchlorat.
2. Die Elektrolyse führt zu gemischten $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ -Hydroxiden wechselnder Zusammensetzung. Diese Schwierigkeit kann man umgehen, wenn während der Elektrolyse ein Oxidationsmittel für Fe^{2+} in der Lösung im Überschuß vorhanden ist. Dieses Oxidationsmittel muß jedoch die Forderung der nach Elektrolysenende leichten Ent-

fernbarkeit aus der Suspension erfüllen. Hier bot sich H_2O_2 an, dessen Überschuß in Anwesenheit von Schwermetallkationen katalytisch zerfällt.

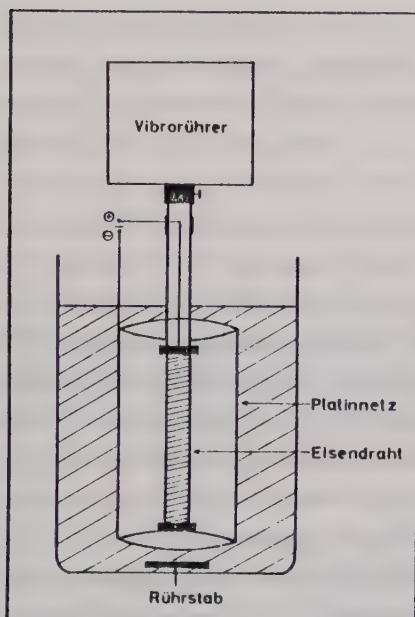


Abb. 1

Apparatur zur Darstellung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch anodisches Auflösen reinen Eisens

Zu orientierenden Vorversuchen wurde die in Abbildung 1 skizzierte Apparatur verwendet: Sie bestand aus einem gegen die äußere Atmosphäre abschließbaren Reaktionsgefäß, das mit Elektrolytlösung (NaClO_4 bzw. Na_2SO_4 ca. 0,05 molar) gefüllt war. In diese Lösung tauchten als Kathode eine Platinnetzelektrode und als Anode ein auf chemisch inerten Kunststoff gewickelter Eisendraht. Zur schnellen Durchmischung der Lösung und zum besseren Abtransport des erzeugten Hydroxids von der Elektrodenoberfläche wurde einerseits mit Hilfe eines Magnetrührers die Lösung gerührt und andererseits durch entsprechende Ausbildung des Anodenträgers eine Kopplung mit einem Vibrorührer ermöglicht. Zur Verhinderung des Eindringens von CO_2 aus der Luft perlte während der gesamten Elektrolysedauer N_2 durch die Lösung. Einem beobachteten Ansteigen des pH-Wertes bei fortschreitender Elektrolyse wurde durch Zugabe von Säure (0,01 n Perchlor- bzw. Schwefelsäure) entgegengewirkt, so daß der pH-Wert ständig zwischen 5,0 und 5,5 lag.

Mit Hilfe dieser Arbeitstechnik gelang es, bei angelegten Spannungen von durchschnittlich 5 Volt und Stromstärken von ca. 0,2 Ampere aus $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{NaClO}_4$ - bzw. $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ -haltigen Lösungen Hydroxide des dreiwertigen Eisens herzustellen. Nach Abzentrifugieren des Niederschlags wurde der H_2O_2 -Restgehalt mit eingestellter KMnO_4 -Lsg. bestimmt. Hier zeigte sich die erwartete zeitabhängige Abnahme des H_2O_2 -Gehaltes. Nach etwa 90 bis 120 Minuten war – je nach Größe des H_2O_2 -Überschusses – kein Oxidationsmittel in der überstehenden Lösung mehr nachzuweisen.

Auf Grund der bekannten voluminösen und wasserhaltigen Struktur der Eisenhydroxide lag jedoch der Verdacht nahe, daß eventuell H_2O_2 -Moleküle im Festkörper occludiert sein könnten, ohne daß sie in der Lösung noch nachweisbar wären. Es mußte also das Hydroxid selbst untersucht werden bzw. seine oxidative Wirkung auf das später als Adsorptiv hinzuzufügende Mangan(II)-ion. Dazu bot sich die Methode nach Bunsen an, bei der das auf höhere Oxide zu untersuchende Produkt in konz. HCl gelöst wird und das entstehende Cl_2 – in eine KJ -Lösung eingeleitet – eine äquivalente, mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bestimmbare Menge J_2 freimacht. Hier erst wurde der entscheidende Nachteil der elektrolytischen Darstellungsmethode deutlich: alle untersuchten Hydroxide waren – selbst noch nach mehreren Stunden – peroxidhaltig!

Wegen der Unübersichtlichkeit dieser Gegebenheiten, besonders aber wegen der bekannten Redox-Empfindlichkeit des Mn^{2+} in neutralen und schwach basischen Lösungen, die später bei den Sorptionsmessungen vorgelegen hätten, mußten diese Versuche zur elektrolytischen Darstellung von fremdsalzarmen Eisen(III)-hydroxiden aufgegeben werden.

B. 1.3. Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit Basen aus Fe^{3+} -Lösungen

Die dritte Möglichkeit der Darstellung des Adsorbens ist die Fällung aus Eisen(III)-salzlösungen mit Basen. Sie hat den Vorteil der Einfachheit bei der Durchführung und unterliegt in Bezug auf die Anionen nicht den Beschränkungen, die z. B. für die elektrolytische Darstellung galten. Ihr entscheidender Nachteil jedoch ist die schwierige Reproduzierbarkeit der Fällungsbedingungen und damit eines immer wieder gleichen Adsorbens'. Zusätzlich ist es nur mit Einschränkungen möglich, Messungen un-

terhalb der Fremdsalzkonzentration durchzuführen, die sich bei der Bildung des Hydroxids aus dem Kation der Fällungsbasis und dem Anion des Eisen(III)-salzes einstellt. Dazu mußte die Hydroxid-Suspension ausgewaschen werden, um in einem Austauschprozeß zwischen Festkörper und umgebender Lösung die Anionen in die flüssige Phase zu überführen. Bei diesem Vorgehen, dem notwendig eine Phasentrennung vorgeschaltet sein mußte, wird gravierend in die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den Phasen eingegriffen, z. B. durch die Zentrifugation und die nachfolgende Wiederaufschlammung des Hydroxids zur Suspension, bei der man kaum die gleichmäßige Teilchenverteilung erwarten kann, die nach dem ursprünglichen Fällungsprozeß vorhanden war. Zum anderen können diese Auswaschprozesse zum teilweisen kolloidalen Inlöslichwerden führen, es sei denn, das Waschwasser enthält eine bestimmte Menge des Hydroxid stabilisierende Fremdsalze. Letztlich erfüllen so gereinigte, elektrolytärmere Hydroxide nach mehreren Auswasch- und Aufschlammmanipulationen nicht mehr das Kriterium, „frisch gefällt“ zu sein. Deshalb wurden Eisenhydroxide als Adsorbens verwendet, die durch Ausfällung unter genau definierten Bedingungen hergestellt waren. Eine weitgehend gleiche Konstitution der Adsorbentien schien so noch am ehesten gewährleistet zu sein. Neben dem Einbau von Anionen muß auch mit der Sorption von Kationen der Fällungsbasis gerechnet werden (4). Ob dies für die nachfolgende Sorption des Mangan(II)-ions von Bedeutung ist, soll später diskutiert werden.

B.1.3.1. Eisen(III)-lösungen

Für die Darstellung des Adsorbens mußten Eisen(III)-salzlösungen verwendet werden, an die hohe Reinheitsanforderungen zu stellen waren. Um durch Verunreinigungen hervorgerufene Nebenreaktionen zu vermeiden, wurden alle Eisensalze - $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, FeCl_3 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - in p.a.-Qualität in aqua tridest. gelöst und die Lösungen filtriert. Da diese Lösungen, wenn sie nicht durch Zusatz überschüssiger Säure stabilisiert werden, zu Hydrolyse und Abscheidung von Hydrolyseprodukten neigen, wurden sie als Ausgangslösung nicht länger als 14 Tage nach der genauen Titerstellung benutzt. Die Bestimmung des Eisen(III)-gehaltes erfolgte in allen Fällen manganometrisch nach Reduktion des Fe^{3+} .

Um späterhin die Zusammensetzung der Lösungen bzw. der Suspensionen genau zu

kennen, mußten für die Eisenlösungen auch die Gehalte der Anionen ClO_4^- , SO_4^{--} und Cl^- ermittelt werden. Da das Fe^{3+} -Ion die gravimetrische Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat bzw. die Argentometrie nach Mohr stört, muß es aus der Lösung entfernt werden. Eine Ausfällung des Störions z. B. mit $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist nicht anzuraten, weil die Niederschläge hartnäckig die Anionen mitfällten und man nur durch mehrfaches Umfällen zu den Lösungen gelangt, die das zu bestimmende Anion quantitativ enthalten. Einfacher ist es, das Eisen(III)-ion an einem Kationenaustauscher zu binden und die so erhaltene Lösung der Untersuchung auf die Anionen zuzuführen. Auf diese Weise vorbereitet, wurde SO_4^{--} als Bariumsulfat, ClO_4^- als Kaliumperchlorat gravimetrisch bestimmt und der Cl^- -Gehalt nach Mohr argentometrisch ermittelt. Es ergaben sich meist geringfügig größere Mengen von Anionen, als sie dem stöchiometrischen Verhältnis $\text{Fe}^{3+} / \text{Anion}$ entsprachen. Vermutlich wird es sich hier um freie Säure aus dem Herstellungsprozeß handeln. Eine Berücksichtigung fanden die Abweichungen dadurch, daß allen Eisenlösungen vor der Fällung mit Lauge eine solche Menge eingestellter NaCl -, NaClO_4 - bzw. Na_2SO_4 -Lösung zugesetzt wurde, daß die Ionenstärke an diesen Salzen nach der Fällung zusammen mit den aus der „Neutralisation“ des Eisen(III)-salzes stammenden Natriumsalzen genau 0,1 wurde. Dieses Vorgehen ist auch aus Gründen der Vergleichbarkeit der die verschiedenen Anionen enthaltenden Sorptionslösungen notwendig. Schon frühere Messungen hatten ergeben, daß die sorbierte Menge Mangan nicht nur von der Art der Anionen, sondern auch von ihren Konzentrationen abhängig ist.

B.1.3.2. Fällungsbase

Die gleichen Reinheitskriterien wie oben gelten für die verwendete Fällungsbase. Da die Sorptionserscheinungen auch in Abhängigkeit von Anionen untersucht werden sollten, mußte dafür gesorgt werden, daß die Base kein gelöstes CO_2 bzw. Folgeprodukte wie HCO_3^- oder CO_3^{--} enthielt. Das kann von handelsüblichen Präparaten wie $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiOH , NaOH oder KOH nicht erwartet werden. Zwei Möglichkeiten zur Umgehung dieser Schwierigkeit boten sich an und wurden untersucht:

1. Als Fällungsmittel kann NH_3 verwendet werden, das gasförmig in die Eisen(III)-Lösung eingeleitet wird. Um die Basenkonzentration an der Eingabestelle nicht zu

hoch werden zu lassen, muß die Lösung kräftig gerührt werden. Andererseits ist es möglich, durch gezieltes Zumischen von Stickstoff eine „Verdünnung“ hervorzurufen. Zur Entfernung eventuell noch vorhandenen Kohlendioxids wird das N_2 / NH_3 -Gemisch in einer Frittenwaschflasche durch eine Lösung von $Ba(OH)_2$ geleitet.

Versuche unter diesen Bedingungen brachten gute Fällungsergebnisse bei einfachster Handhabbarkeit. Letztlich jedoch mußte von diesem Fällungsverfahren bzw. dieser Base abgegangen werden, weil sich später bei den eigentlichen Sorptionsuntersuchungen zeigte, daß einerseits die Komplexbildungstendenz des NH_3 mit Mangan(II) die Messungen unnötig kompliziert und andererseits die Anwesenheit hoher Ammoniumsalzkonzentrationen zu Schwierigkeiten bei der exakten Bestimmung des Mn^{2+} mit Hilfe polarographischer Methoden führt.

2. Ein Alkalimetall wird in p. a. Reinheit unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen in H_2O direkt gelöst. Von den beiden gängigen Metallen Natrium und Kalium mußte dem ersteren der Vorzug gegeben werden, weil im Verlauf der Arbeit auch ClO_4^- -haltige Lösungen zu Sorptionsmessungen herangezogen werden sollten. Hier führt die Verwendung einer Fällungsbasis KOH wegen des zu erwartenden Ausfalls von Kaliumperchlorat zur Bildung einer neuen, festen und eventuell auch für Mangan(II) sorptionsfähigen Phase, so daß Aussagen über das System $Fe(OH)_3 / Mn^{2+}$ verfälscht werden könnten.

Ausgangspunkt der Laugenherstellung war Natrium-Metall (p. a.), das von oberflächlich anhaftenden Verunreinigungen mechanisch befreit und in kleinen Portionen in H_2O tridest. eingetragen wurde. Das Wasser war vorher unter Durchleiten von N_2 ausgekocht worden, und während des gesamten Natrium-Zugabeprozesses perlte der Stickstoff durch die Lösung. Ein längeres Aufbewahren der so präparierten Lauge verbot sich wegen der Aufnahme eventueller Verunreinigungen aus Gefäßwandungen und Laborluft, so daß es notwendig war, die Lösung nach einem Zeitraum von 1 bis 2 Tagen immer neu herzustellen.

Die Gehaltsbestimmung der Lauge erfolgte durch Titration gegen 0,1 n HCl .

B.1.3.3. Fällungs- und Reaktionsapparat

Die Darstellung der Hydroxide aus Lösungen von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, FeCl_3 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ mußte, um Vergleichbarkeit der späteren Sorptionsmessungen zu ermöglichen, unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen vorgenommen werden. Als Fällungs- und Reaktionsgefäß diente ein 250 ml Dreihalskolben, der sich in einem auf 23°C temperierten Wasserbad befand. Die Temperaturkonstanz wurde durch einen Colora-Thermostaten ermöglicht, in dessen mit Äthanol gefüllten Kühlkreislauf eine Kupferschlange enger Wicklung geschaltet war, die in das Wasserbad eintauchte und den Rundkolben umgab. Sowohl der Inhalt des Rundkolbens als auch das Wasserbad wurden von außen mit Hilfe eines kräftigen Magnetrührers bewegt. Die Intensität des Rührens war so gewählt, daß eine weitere Erhöhung der Rührgeschwindigkeit ohne Einfluß auf die Sorptionsmeßwerte blieb.

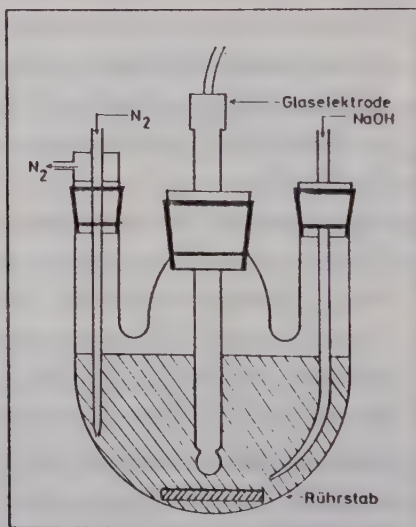


Abb. 2

Fällungsapparat zur Darstellung
von Eisen(III)-hydroxiden

In das Reaktionsgefäß ragte durch den mittleren der drei Schliffe eine Glaselektrode (Typ Schott N 64), die an ein Metrohm pH-Meter (Typ E 510) angeschlossen war. Ein weiterer Schliff wurde für die Aufnahme eines zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohres benutzt, durch das die Zugabe der Natronlauge erfolgte. Die Kapillare reichte bis in die Nähe des Magnetrührstäbchens und damit an den Ort maximaler Flüssigkeits-

bewegung. Auf diese Weise sollte eine lokale Überalkalisierung bei der Basenzugabe und die verfrühte Ausfällung von Eisenhydroxid verhindert werden.

Die dritte Öffnung ermöglichte die Zu- und Ableitung von Stickstoff, der als inertes Gas die Freihaltung des Systems von Sauerstoff und Kohlendioxid gewährleistete, indem es vor und während des gesamten Fällungs- und Sorptionsversuches durch die Lösung bzw. Suspension perlte. Zur Reinigung von gasförmigen Fremdbestandteilen - besonders CO_2 und O_2 - wurde der Stickstoff durch eine alkalische Pyrogallollösung geleitet, die sich in einer Frittenwaschflasche befand. Das gesamte System war somit gegen die Atmosphäre abgeschlossen. Es ist in Abb. 2 skizziert. Das Kühlsystem ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Als nicht unproblematisch erwies sich bei den Fällungs- und Sorptionsversuchen die genaue Messung des pH-Wertes. Die Erfahrung zeigte, daß Glaselektroden, die zur Kontrolle des pH-Wertes während der Bildung der Hydroxide benutzt wurden, nach mehrfachem Gebrauch eine immer längere Einstellzeit benötigten. Durch Einbringen in 1 m HCl ließ sich die Trägheit nur teilweise aufheben, die wahrscheinlich durch fest anhaftende Hydroxidniederschläge bedingt ist. Diese Schwierigkeiten konnten aber dadurch umgangen werden, daß die eigentliche Meßelektrode erst nach vollständiger Ausfällung des Hydroxids in die Suspension eingebracht und zum Verfolgen des pH-Wertes während der Laugenzugabe eine andere Glaselektrode verwendet wurde. Ein solches Vorgehen verhindert die Kontamination der Meßelektrode schon deshalb, weil kein freies Fe^{3+} in Lösung und damit auch an der Glasmembranoberfläche mehr vorhanden ist, das nach Aufnahme von OH^- auch dort verbleiben würde und den schnellen Austausch $\text{H}^+ // \text{Na}^+, \text{K}^+$ beeinträchtigte.

Meßkette und pH-Meter wurden mit zwei Pufferlösungen (pH 4,00 und 8,00) so geeicht, daß in Lösungen der Ionenstärke 0,1 die pH-Werte ohne Aktivitätskorrektur angezeigt wurden.

Da die Eigenschaften der Eisen(III)-hydroxide gravierend von der Vorgeschichte ihrer Herstellung abhängen, soll der Fällungsprozeß kurz geschildert werden:

20 Milliliter einer eingestellten Fe^{3+} -Lösung (0,2 m) wurden zusammen mit H_2O tridest und einer Natriumsalzlösung bekannten Gehalts, die das entsprechende Anion enthielt wie die Eisen(III)-Lösung, auf ein Volumen von 175 ml gebracht. Die Na^+ -Lösung diente zur Nivellierung der Ionenstärke auf 0,1.

Unter Rühren und N_2 -Durchleiten wurde 15 Minuten entlüftet und dann mit der Zu-

gabe der Base (0,6 m) begonnen. Die Zugabezeit erstreckte sich - bei einer kontinuierlichen Zugabe von 1 ml Lauge / min aus einer 20 ml Kolbenburette - über ca. 19 bis 20 Minuten. Da man bei der Basezugabe immer weniger als die theoretisch erforderliche Menge benötigt, mußte die Differenz zu 20 ml durch Zusatz von H_2O tritest ausgeglichen werden.

In allen Suspensionen wurde ein pH-Wert von ca. 5 eingestellt und das Hydroxid bei einer einstündigen Beruhigungsphase belassen. Erst nach dieser Voralterungszeit begannen die Sorptionsversuche durch Zugabe von 5 ml entlüfteter Mangan(II)-salzlösung der gewünschten Konzentration und mit entsprechendem Anion. Das Gesamtvolumen der Suspension, in dem sich nun Adsorbens und Adsorptiv befanden, betrug somit zu Ende der Zugabe 200 ml.

B.2. Physikalische und chemische Eigenschaften der Adsorbentien

Versetzt man eine Eisen(III)-Lösung mit NaOH, so erleidet sie eine charakteristische Farbänderung. Die entstehenden Produkte hängen von der Natur und der Konzentration des Anions ab. Eingehend wurden die Eisen(III)-perchlorat-Lösungen untersucht (5), weil hier der Einfluß des Anions am kleinsten und damit die Verhältnisse einfacher zu überschauen sein dürften. Bei chloridhaltigen Lösungen werden die hydrolytischen Erscheinungen wegen der Bildung von Chlorokomplexen des Eisen(III) komplizierter (6). Wenige Untersuchungen beschäftigen sich mit der Hydrolyse sulfathaltiger Lösungen (7), wohl bedingt durch die Feststellung, daß von den drei genannten Anionen das SO_4^{--} in größte Wechselwirkung mit dem Niederschlag tritt und von ihm am hartnäckigsten sorbiert wird (8).

B.2.1. Anioneneinfluß auf den OH^- -Verbrauch bei Herstellung von $Fe(OH)_3$

Da die in der Literatur erwähnten Ergebnisse sich nicht ohne weiteres auf die von uns hergestellten Hydroxide übertragen lassen - zum Teil wurde bei Ionenstärken über 3 an Fremdelektrolyt gemessen -, waren zur Charakterisierung der Hydroxide eigene Beobachtungen und Messungen notwendig. Dabei kann ganz allgemein gesagt werden, daß die Unterschiede zwischen $Fe(OH)_3^D$ und $Fe(OH)_3^C$ weniger gravierend waren als die beider zu $Fe(OH)_3^S$. - Die hochgestellten Buchstaben bedeuten, daß die Hydroxide

aus chlorid- (c), perchlorat- (p) bzw. sulfat- (s) haltigen Lösungen gefällt wurden. -

Charakteristisch sind schon Farbe und Fällungsbeginn der Hydroxide. Während die FeCl_3 - bzw. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen bei NaOH -Zugabe zunehmend dunkelbraun wurden, aber bis zu einer ca. 80%igen Zugabe klar blieben, schied sich aus der $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung schon bei ca. 20%iger Neutralisation ein bleibender Niederschlag ab. Er war im Unterschied zu den Cl^- - bzw. ClO_4^- -haltigen Lösungen, die letztlich dunkelbraune Niederschläge lieferten, hellbraun und schien feinteiliger zu sein. Das Volumen, das nach vollständigem Absetzen der Niederschläge eingenommen wurde, war bei $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{S}}$ deutlich geringer als bei den anderen untersuchten Hydroxiden. Offensichtlich wurde jedoch ein größerer Zeitbedarf für die Sedimentation des $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{S}}$ gegenüber dem von $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{P}}$ bzw. $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{C}}$.

Der Fällungsbeginn für die Hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{P,C}}$ lag ungefähr bei pH 2,3 und stimmt mit anderen Veröffentlichungen überein (9). Für $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{S}}$ ergaben sich durchweg um ca. 0,6 Einheiten höhere Werte, hier in Übereinstimmung mit (7). Diese Aussagen können durch Titrationskurven belegt werden, in denen die Fällungsbereiche durch ein Plateau gekennzeichnet sind (Abb. 3). Auffällig ist daneben die Größe der pH-Werte, die bei gleicher Laugenmenge erreicht werden. Bei Annahme 90%iger Neutralisation ergeben sie sich zu 2,9 (Perchlorat), 3,4 (Chlorid) bzw. 5,6 (Sulfat). Hier macht sich anscheinend die Tendenz des Einbaus von Anionen in den Niederschlag deutlich, die bei ClO_4^- niedrig, bei SO_4^{--} jedoch bedeutend sein muß und an Stelle von OH^- erfolgt. In gleiche Richtung weisen potentiographische Untersuchungen der Eisenlösungen, bei denen die Bereiche größter pH-Änderungen bei kleinsten zugegebenen Laugenmengen aufgesucht wurden. Sie lagen für ClO_4^- bei 98,3%, für Cl^- bei 96,5% und für SO_4^{--} bei 91,2% der theoretischen Menge.

Ein anderer Hinweis auf die Konkurrenz OH^- / Anion ergab sich aus potentiographischen Messungen an Eisen(III)-chlorid-Lösungen, die vor der Fällung mit steigenden Mengen NaCl versetzt worden waren. Im Bereich $6,0 \cdot 10^{-2}$ bis $3,1 \cdot 10^{-1}$ mol/l NaCl sank der Verbrauch an OH^- von 97,4% auf 95,3% der Theorie (Abb. 4).

Abb. 3

Titration verschiedener
Eisen(III)-salzlösungen
mit NaOH

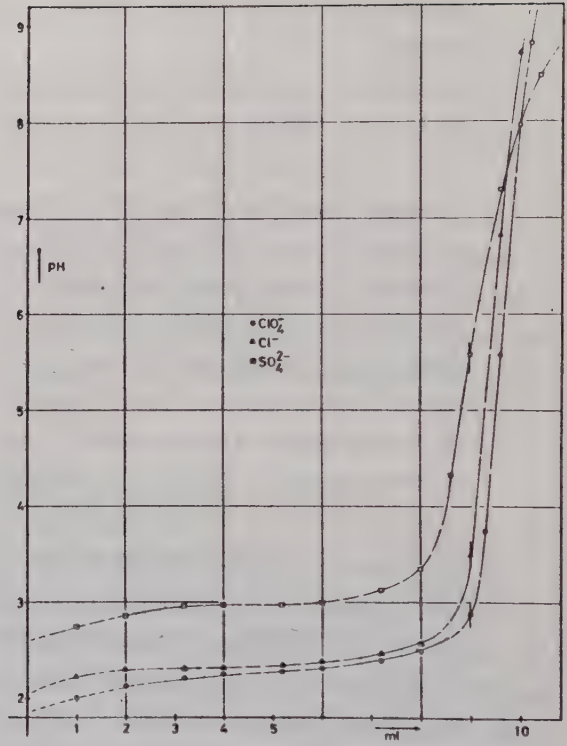
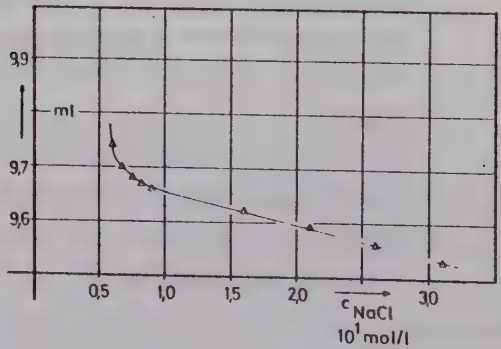


Abb. 4

Titration von Eisen(III)-chlorid-
lösungen verschiedenen NaCl-
Gehaltes



B.2.2. Anionensorption

Diese orientierenden und mehr qualitativen Aussagen wurden durch weitergehende Messungen der Anionensorption an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gestützt. Besonderes Interesse sollte dabei der Konkurrenz OH^- / Anion geschenkt werden, da zu erwarten war, daß sich sorbierte Anionen bis zu einer gewissen Grenze gegen Hydroxidionen austauschen lassen.

Schwierigkeiten ergeben sich für diese Messungen dadurch, daß die sorbierte Menge der Anionen nicht direkt – zum Beispiel nach Phasentrennung – am Hydroxid bestimmt werden kann. Es muß eine Meßweise gewählt werden, die nicht in das Gleichgewicht zwischen den Phasen eingreift. Hier kommt nur eine Restbestimmung der Anionen in der Suspension und eine Differenzbildung zur ursprünglich vorhandenen Anionenkonzentration in Frage, die dann die dem Hydroxid anhaftende Menge Cl^- , ClO_4^- oder SO_4^{--} ergibt. Der Fehler der so gewonnenen Meßwerte ist nicht gering, weil die jeweils sorbierten Anionenmengen insgesamt klein sind gegenüber der hohen Anionenkonzentration in der Lösung. Trotzdem reicht die Genauigkeit aus, um die Verhältnisse zwischen den Anionen deutlich zu machen.

Für die quantitative Analyse der drei Anionenarten wurden folgende Verfahren benutzt: Perchlorat läßt sich recht einfach alkalimetrisch nach Ionenaustausch ClO_4^- gegen OH^- bestimmen. Für die Messung der Chloridkonzentration steht mit den ionenselektiven Elektroden – verwendet wurde eine Cl^- -Elektrode von Orion, Typ 94 – 17A – ein schnelles und genaues Verfahren zur Verfügung. Die Sulfatbestimmung kann gut polarographisch durchgeführt werden. Es wird die sulfathaltige Lösung zu einer $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bekannter Konzentration gegeben, Bleisulfat unter Rühren bei 60°C ausgefällt, nach Abzentrifugieren in einem aliquoten Teil die Blei(II)-Restmenge bestimmt und daraus auf die SO_4^{--} -Konzentration zurückgerechnet. Dazu war es notwendig, für den interessierenden Meßbereich eine Eichkurve $I_{\text{gr, Pb}^{2+}} = f(c_{\text{SO}_4^{--}})$ aufzunehmen (Abb. 5).

Abbildung 6 zeigt die auf diese Weise gewonnenen Meßwerte für die Anionensorption von ClO_4^- , Cl^- und SO_4^{--} an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei einer Ionenstärke von $9 \cdot 10^{-2}$.

Betrachtet man nur die molaren Verhältnisse der Sorption, so wird das Sulfation schlechter sorbiert als die beiden anderen Ionen. Bei Berücksichtigung der Ladungen jedoch, die die Anionen beim Einbau dem Hydroxidniederschlag erteilen,

Abb. 5
Eichkurve zur polarogra-
phischen Bestimmung
von Sulfat

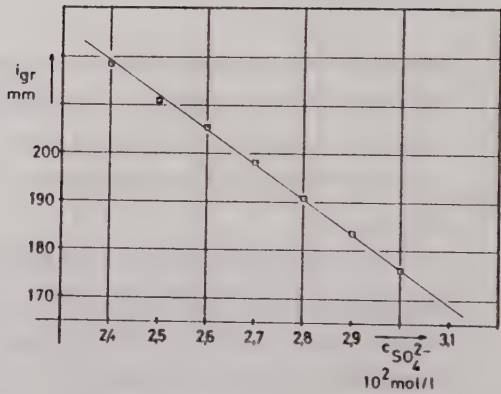
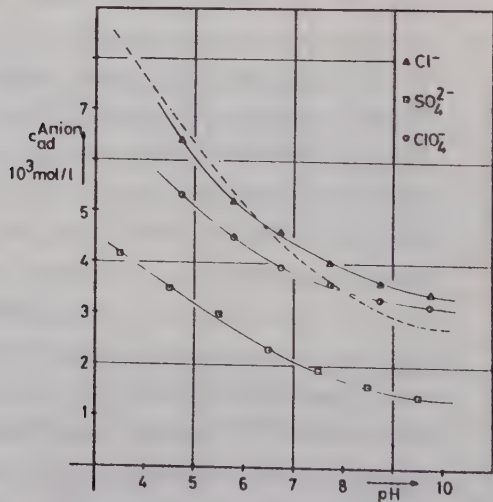


Abb. 6
Anionensorption in Ab-
hängigkeit vom pH-Wert



wird deutlich, daß Sulfationen das Herantreten des OH^- in etwas größerem Maße be-
hindern. Diese Aussage gilt jedoch nur für pH-Werte, die kleiner als 6 sind. Mit
steigendem pH-Wert desorbieren alle Anionen, bezogen auf die übertragene La-
dung aber wird das OH^- -Ion gegenüber Sulfat am stärksten konkurrenzfähig.

Der Kurvenverlauf macht zusätzlich erkennbar, daß eine gewisse Menge der Anionen
am Hydroxid verbleibt und wahrscheinlich nur unter Strukturänderung z. B. Alterung,

aus dem Niederschlag zu entfernen ist. Untersuchungen in dieser Richtung ergaben jedoch selbst nach sechs Stunden noch keine mit unserer Meßmethodik erfassbare Veränderung der Anionenkonzentration am Hydroxid. Bei allen Untersuchungen wurde der pH-Wert der Suspension mit Hilfe eines Dosigraphen (Metrohm-Modell E 415 s. u.) durch Zugabe sehr wenig 0,01 m NaOH konstant gehalten.

B.2.3. Röntgendiagramm der Adsorbentien

Da nicht auszuschließen war, daß die Hydroxide teilweise kristalline Struktur aufwiesen, die aber wegen der verschiedenen Anionen nicht gleich zu sein brauchte, wurden Röntgendiagramme der drei Hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{P}}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{C}}$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{S}}$ angefertigt. Die Präparation der Proben erfolgte nach Ausfällen und Auswaschen des Hydroxids mit H_2O und Äthanol durch Trocknen bei 100°C .

Die Röntgenbefunde lassen den Schluß zu, daß die aus ClO_4^- - bzw. Cl^- -haltigen Lösungen gebildeten Hydroxide völlig amorph sind. Bei $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{S}}$ scheint zwar eine gewisse Nahordnung im Festkörper zu existieren, aber das Material weist keine dreidimensional regelmäßige Vernetzung auf.

C. Das Adsorptiv Mangan(II) und seine Bestimmung

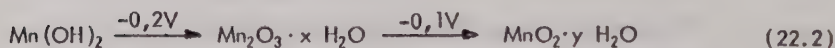
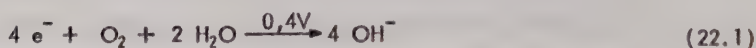
Neben der Festlegung der Darstellungsbedingungen und daraus abgeleitet den Eigenschaften und strukturellen Gegebenheiten des Adsorbens mußte den Reaktionsmöglichkeiten des Adsorptivs in wässriger Lösung besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden, um späterhin zu quantifizierbaren Aussagen zu kommen.

C.1. Das System $\text{Mn}^{2+} / \text{H}_2\text{O}$

Mangan(II)-Ionen sind in wässriger Lösung von Mn^{2+} -Salzen hydratisiert. Die Hydrationshülle ist in erster Sphäre von den Anionen unabhängig, und es liegen offenbar $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen vor (10). Daneben können geringe Anteile von hydrolysierten Verbindungen wie $[\text{MnOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ auftreten (11). Bei Erhöhung des pH-Wertes kommt es zur Bildung von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ oder basischen Salzen, deren Zusam-

mensetzung vom Anion des Mangan(II)-salzes abhängig ist. In alkalischen Lösungen dominiert das Gleichgewicht $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_3^-$ (12).

Der pH-Meßbereich von ca. 5 bis 8,5 und die Mangan(II)-ionenkonzentration, die zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-2}$ mol / l lag, machen bei den Sorptionsmessungen das Auftreten der drei Teilchensorten möglich, die oben genannt wurden: das Hexa-aquoion $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, Mangan(II)-hydroxoionen und Mangan(II)-hydroxid. Wie die Redoxpotentiale zeigen, ist das freie hydratisierte Mn^{2+} -Ion recht oxidationsstabil, jedoch kann bei Anwesenheit von Sauerstoff eventuell ausfallendes Hydroxid relativ leicht zum Mangan(IV) oxidiert werden (13):



Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges soll aber unterhalb von pH 10 so gering sein, daß praktisch keine Oxidation eintritt und erst wesentlich alkalischere Lösungen zur langsamen Bildung von Mangan(IV)-oxid neigen (14).

Die Aussagen gelten für reine Mangan(II)-Lösungen bzw. Suspensionen von Mangan(II)-hydroxid. Bei Anwesenheit von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ könnten – besonders an der Oberfläche dieses Niederschlages – die OH^- -Konzentrationen höher sein, als sie sich durch den in der Suspension gemessenen pH-Wert dartun. Schon wegen dieser Möglichkeit durfte auf ein Arbeiten in einer abgeschlossenen Apparatur unter Inertgas nicht verzichtet werden. Bei Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln zeigte sich, daß selbst Mangan(II)-konzentrationen von $2 \cdot 10^{-2}$ mol / l und pH-Werte, die zwischen 8,5 und 9 lagen, im Adsorbat nach Abtrennen und Auflösen in HCl keinen Hinweis auf das Vorhandensein höherer Oxide des Mangans durch Chlorentwicklung (Bunsen-Versuch) gaben.

C.2. Polarographische Mangan(II)-bestimmung

Alle Untersuchungen einer Sorption setzen jeweils die Messung der Gleichgewichtskonzentration der zu sorbierenden Ionen voraus, die entweder am Adsorbat selbst oder über die Adsorptiv-Restkonzentration in der Lösung erfolgen kann. Den ersten Weg zu gehen, ist beim Adsorbat $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Mn}^{2+}$ schwierig, wenn nicht gar un-

durchführbar, da man durch Phasentrennung in das zwischen Festkörper und Lösung bestehende Gleichgewicht verfälschend eingreift. Eventuell könnten optische Methoden eine direkte Analyse ermöglichen. Der zweite Weg, Mn^{2+} in der flüssigen Phase zu bestimmen, ist weit weniger problematisch und läßt - abgesehen von Grenzbereichen sehr kleiner und sehr großer Sorption - bei entsprechend gewähltem Analysenverfahren gute Ergebnisse erwarten. Radiochemische Methoden sind bei ähnlichen Problemstellungen erfolgreich angewendet worden (15). Für die Analyse von Metallsalzlösungen, die besonders Ionen der Nebengruppenmetalle enthalten, bietet jedoch die Polarographie als quantitative Bestimmungsmethode in ihrem geringen arbeitstechnischen Aufwand und den Vorzügen der Schnelligkeit und hohen Empfindlichkeit nicht zu unterschätzende Vorteile, die auch im Wegfall der Strahlenschutzmaßnahmen liegen.

Das Meßprinzip besteht in der elektrolytischen Abscheidung des Metallkations an einer Quecksilber-Tropfelektrode als Arbeitselektrode. Sie ist gegen eine Bezugselektrode kathodisch polarisiert, so daß es zu einer Diffusion der Metallionen in Richtung auf die Quecksilberoberfläche kommt, an der sie - wenn die kontinuierlich zu negativeren Werten veränderte Spannung den Abscheidungs Wert erreicht - reduziert werden. Die Entladung der Ionen ruft einen durch den Polarographen registrierbaren Strom hervor, dessen Stärke zunächst mit der Spannung ansteigt, der schließlich aber bei den definierten Durchtrittsverhältnissen zwischen den Phasen Elektrolyt // Quecksilber diffusionsbedingt begrenzt ist. Dieser Diffusionsgrenzstrom zur Hg-Tropfelektrode ist der Konzentration eines als Depolarisator wirkenden Metallkations direkt proportional. Die Zusammenhänge werden durch die Ilkovič-Gleichung beschrieben:

$$I_{gr} = 0,627 \cdot z \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c \quad (23.1)$$

die neben den für das abgeschiedene Ion charakteristischen Konstanten wie z (Ionenladung) und D (Diffusionskoeffizient) auch durch die Dimensionierung der Tropfelektrode bedingte Größen enthält (Masse des je Sekunde ausfließenden Quecksilbers m , Tropfzeit t). Die zu schildernden Messungen wurden anfangs mit einer einfachen Tropfelektrode durchgeführt. Später wurde die Meßanordnung durch einen Rapid - Polarographiestand mit Tropfkontroller und einem Wechselstromteil erwei-

tert. Letzterer überlagert dem gleichstrompolarographischen Meßkreis eine kleine Wechselspannung zwischen 10 - 50 mV_{eff}. Die periodischen Schwankungen des Potentials der Arbeitselektrode verursachen entsprechende Schwankungen des Polarisationsstromes, die beim Halbstenpotential ein Maximum erreichen. Daher hat das Wechselstrompolarogramm die Form einer symmetrischen Spitze, und das Spitzenpotential entspricht bei reversiblen Elektrodenvorgängen dem Halbstenpotential. Die Spitzenstromstärke ist wiederum von der Konzentration des Depolarisators abhängig, nimmt aber außerdem mit steigender Irreversibilität des Elektrodenvorgangs ab. In die entsprechende Gleichung gehen neben den Faktoren der Ilkovic-Gleichung noch Kreisfrequenz ω und Größe der modulierten Wechselspannung E_o ein:

$$I_s = k \cdot z^2 \cdot F^2 \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \frac{E_o}{2 \cdot R \cdot T} \cdot c \quad (24.1)$$

Die Wechselstrompolarographie in der geschilderten Form bietet nicht so sehr eine Empfindlichkeitssteigerung in bezug auf ein Depolarisatorion als vielmehr die Möglichkeit einer bequemen Auswertbarkeit der polarographischen Messungen und ein besseres Abschneiden hinsichtlich der Selektivität im Fall von zwei oder mehr reduzierbaren Ionen. Außerdem machen sich irreversibel ablaufende Vorgänge wie die Reduktion von Sauerstoff kaum noch bemerkbar.

Der Ausbau der Quecksilber-Tropfelektrode mit einem Tropfkontroller ist eine Möglichkeit, den Tropfenfall zu steuern und damit die Messungen von Faktoren wie Oberflächenspannung und Viskosität der Lösung unabhängig zu machen. Da die durch den Abfall der einzelnen Tropfen hervorgerufenen Zacken der Strom-Spannungskurve kleiner werden, kann man zusätzlich die Dämpfung am Polarographen reduzieren und gleichzeitig den Spannungsanstieg beschleunigen. Die für ein Polarogramm aufzuwendende Zeit verringert sich beträchtlich.

Mangan(II) läßt sich gleich- und wechselstrompolarographisch gut bestimmen, jedoch ist der Verlauf der Strom-Spannungskurve stark abhängig von der Zusammensetzung und der Temperatur der untersuchten Lösung. So kann der pH-Wert der Lösung nur in Grenzen variieren, weil einerseits bei Anwesenheit freier Säure die gleichzeitige Wasserstoffentwicklung störend wirkt; andererseits besteht bei hohen pH-Werten die Gefahr der Ausfällung von $Mn(OH)_2$. Man ist somit auf das Arbeiten in neutralen Lösungen angewiesen, falls keine Komplexbildner benutzt werden, die die obenge-

nannten Störungen unterdrücken. Gut definierte Reduktionsstufen erhält man mit Alkali- und Erdalkalisalzen als Leitelektrolyten (16).

Die Wahl des Grundelektrolyten wurde jedoch eingeschränkt durch die Tatsache, daß keine reinen Mangan(II)-Lösungen zur Untersuchung kamen. Die Lösungen enthielten aus dem Bildungsprozeß des Adsorbens $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entsprechend der verwendeten Fällungsbasis und den Eisensalzen Na^+ und verschiedene Anionen. Da es sich um Mangan-Restbestimmungen nach erfolgter Sorption handelte, befanden sich diese Alkalisalze zusätzlich in der Probelösung und mußten berücksichtigt werden.

Erdalkalisalze konnten wegen der Anwesenheit von Sulfat nicht verwendet werden, zumal die Mitfällung von Mn^{2+} bei Bildung eines Erdalkalisulfat-Niederschlags nicht ausgeschlossen werden kann. Die Anwendung von Kaliumsalzen wäre aus gleichen Gründen wegen einer möglichen Ausfällung von Kaliumperchlorat in ClO_4^- -haltigen Lösungen nicht unkritisch gewesen. Als Leitsalze boten sich NaCl und LiCl an, wobei dem LiCl der Vorzug gegeben wurde (17).

Der Einfluß der Temperatur ist aus der Ilkovic-Gleichung (Gl. 24.1) ersichtlich. Die Messungen wurden in einem auf $23 \pm 0,1^\circ \text{C}$ thermostatisierten Gefäß durchgeführt.

Bei gleichstrompolarographischen Messungen Mangan(II)-haltiger Lösungen ist das Entfernen von Sauerstoff unerläßlich, besonders dann, wenn die Mn^{2+} -Konzentrationen in den Proben gering sind. Eine gute Möglichkeit bietet sich durch Vertreiben des O_2 mit Hilfe eines inerten Spülgases wie H_2 oder N_2 . Wir verwendeten Stickstoff, der durch hintereinandergeschaltete Waschflaschen - alkalische Pyrogallol-Lösung, aqua dest. und Lösung des Grundelektrolyten (hierbei gleiche Konzentration wie im Polarographiegefäß) - geleitet worden war.

Wird die Mangan(II)-Lösung wechselstrompolarographisch untersucht, sollte die Entlüftung unterbleiben können, da ja Sauerstoff irreversibel reduziert wird. Jedoch zeigte sich bei praktischem Arbeiten, daß Grundstrom und Spitzenstromstärke besser ausgebildet und damit einfacher auswertbar werden, wenn die Lösung etwa 10 Minuten mit N_2 gespült wird.

Alle Aspekte eingeschlossen, gestaltete sich die Mn^{2+} -Bestimmung wie folgt: Die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Suspension wurde in einem verschlossenen Glas unter Stickstoff zentrifugiert. Eine Mischung aus 5 ml der klaren überstehenden Lösung und 5 ml Grundelektrolyt (0,4 m LiCl) ergab die Untersuchungslösung, in der letztlich noch die Salzkonzen-

tration an NaClO_4 , NaCl bzw. Na_2SO_4 vorhanden war, die sich aus der Neutralisation des Eisensalzes mit NaOH und der als Ionenstärkenkorrektur auf 0,1 zugesetzten Na^+ -Salzlösung ergab. Bei gleichstrompolarographischen Messungen mußte der zugesetzte Grundelektrolyt zur Maximumunterdrückung eine Spur Gelatine enthalten. Thermostatisierung auf 23°C und Entlüftung mit Stickstoff sorgten für reproduzierbare Bedingungen.

Die Eichung der Stufenhöhe bzw. bei wechselstrompolarographischen Messungen der Peakhöhe als Funktion der Mangan(II)-konzentration geschah gegen Eichlösungen bekannten Mn^{2+} -Gehaltes, die aus einer 0,1 molaren Mangan(II)-Stammlösung durch exactes Verdünnen hergestellt wurden. Die Ermittlung des Mn^{2+} -Gehaltes der Stammlösung erfolgte gravimetrisch über Mn -Pyrophosphat.

D. Das Adsorbat $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Mn}^{2+}$

Um die Übersichtlichkeit der Messungen nicht zu vermindern, wurden fast ausschließlich Sorptionsuntersuchungen durchgeführt, bei denen wir das Adsorptiv Mangan(II) erst nach vollständiger Ausfällung des Eisenhydroxids der Suspension zusetzten. Mitfällungsversuche fanden nur zu Vergleichszwecken statt.

D.1. Herstellungsmethoden des Adsorbates

Für die Gewinnung von Aussagen über den Grad der Sorption stehen verschiedene Arbeitsmöglichkeiten zur Verfügung, die in Tabelle 1 dargestellt sind und kurz diskutiert werden sollen.

D.1.1. Die Suspension wird hergestellt und durch überschüssige NaOH auf einen pH-Wert zwischen 5,2 und 8,5 gebracht. Nach Zugabe der Mangan(II)-Lösung (Konzentration in der Gesamtlösung c_L^0) wartet man die Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorbens und Adsorptiv und den dazugehörenden pH-Wert ab, mißt nach Phasentrennung die Adsorptiv-Restkonzentration c_L und erhält durch Differenzbildung $c_L^0 - c_L$ für den bekannten pH-Wert die sorbierte Menge c_{ad} .

D.1.2. Die Darstellung der Suspension erfolgt bei möglichst niedrigen pH-Werten. Man setzt die Adsorptivlösung zu und stellt danach das pH mit zusätzlich zugefügter

Ver- fahren	Volumen Suspension ml	Adsorptiv- volumen ml	Gesamt- volumen ml	Adsorbens- menge mol	Adsorptiv- menge mol	pH ₁	pH ₂	Zuga- be OH ⁻	pH ₃	pH stat.	Abnahme Teilvolu- men ml
1	19	1	20	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	5,3 - 8,5	5,0 - 8,3	nein	5,0 - 8,3	nein	nein
2	19	1	20	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	ca. 5,2	5,0	ja	5,3 - 8,5	nein	nein
3	195	5	200	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-3}$	5,2	5,0	ja	5,3 - 8,5	nein	6,5
4	195	5	200	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	6,5 - 8,0	6,5 - 8,0	ja	6,5 - 8,0	ja	6,5

pH₁ = pH-Wert in der Suspension vor der Zugabe des Adsorptivs

pH₂ = pH-Wert in der Suspension nach der Zugabe des Adsorptivs

pH₃ = pH-Wert in der Suspension nach der Zugabe von wenig NaOH (0,1 m)

Ionenstärke in allen Gesamtvolumina 0,1, Messung des pH-Wertes in der Suspension

Natronlauge ein. Nach Abwarten der Gleichgewichtseinstellung verfährt man wie unter D.1.1.

D.1.3. Das Adsorbens wird in größerer Menge unter definierten Bedingungen hergestellt und mit Mangan(II)-Lösung versetzt. Nach Gleichgewichtseinstellung entnimmt man einen kleinen Teil Lösung und Adsorbat und bestimmt nach Zentrifugation $c_L^{pH_1}$. Die Restsuspension wird mit wenig NaOH auf einen höheren pH-Wert (ca. 0,2 - 0,3 Einheiten) gebracht, und ihr wird nach erneuter Gleichgewichtseinstellung wieder ein kleiner Teil Adsorbat + Lösung zur Bestimmung von $c_L^{pH_2}$ entnommen usw.

D.1.4. Auch hier stellt man eine größere Menge Suspension her, hält deren pH aber über lange Zeit, selbst nach Zugabe der Adsorptivlösung, konstant und mißt in Teilproben nach verschiedenen Zeiten c_L^t (pH_{stat} Anordnung).

Alle Verfahren wurden auf die Möglichkeit einer Anwendung und besonders auf die Reproduzierbarkeit der Messwerte vergleichend untersucht. Die unter D.1.3. und D.1.4. genannten Arbeitsweisen haben den entscheidenden Vorteil, daß über einen breiten pH-Bereich an einem in seiner Struktur für alle Meßpunkte gleichen Hydroxid untersucht werden kann. Es müssen hierbei jedoch innerhalb der Meßzeit Veränderungen des Niederschlages z. B. durch Alterung ausgeschlossen werden können. Orientierende Messungen ergaben, daß erst nach 7 bis 8 Stunden eine merkliche Verschlechterung der Eigenschaften des Adsorbens eintritt.

Abbildung 7 zeigt die nach den vier Verfahren bei verschiedenen pH-Werten, aber konstanter Adsorptivkonzentration $1 \cdot 10^{-3}$ mol / l erhaltenen Meßwerte. Eine Übereinstimmung ist offensichtlich, wenn auch die Verfahren nach D.1.1. und D.1.2. stärker streuende Meßwerte liefern. Die Untersuchungen fanden an $Fe(OH)_3^C$ statt.

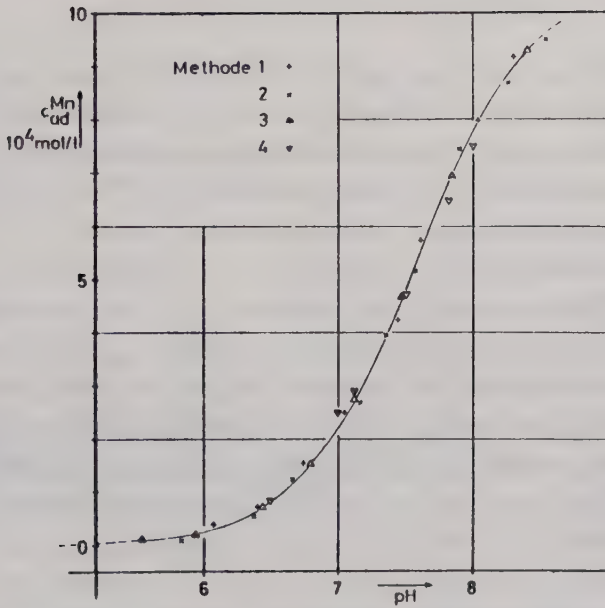


Abb. 7 Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert bei verschiedenen Herstellungsmethoden des Adsorbates

Als bestes muß wohl das Verfahren D. 1.4. gewertet werden, hat man doch die Möglichkeit, neben Aussagen über das sorptionskinetische Verhalten des Adsorptivs auch solche über den Sorptionsgleichgewichtswert bei definiertem pH zu erhalten. Nachteilig ist nur der relativ große Zeitaufwand, wenn über einen breiten Variationsbereich der Adsorptivkonzentration untersucht werden soll. Hier empfiehlt es sich, das Verfahren D1.3. anzuwenden.

D.2. Eingrenzung der Meßbereiche der Variablen

Mit Hilfe der Arbeitsmethode D.1.3. sollte die Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert bei definierter Adsorptivkonzentration c_L^0 untersucht werden. Eine zweite Variable neben dem pH-Wert ist die Veränderung der Adsorptivkonzentration c_L^0 . Der gewählte Konzentrationsbereich lag zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l Mangan(II), entsprechend einem Mn : Al -Verhältnis wie 1 : 200 bzw. 1 : 1. Um für die Sorptionsmessungen sicher zu sein, daß nicht schon eine Bildung von unlöslichen Mangan(II)-verbindungen in der Lösung selbst - d. h. ohne Anwesenheit des Adsorbens - eintritt und dadurch eine Verfälschung des Wertes c_{ad} bewirkt würde, mußte der Ausfällungsbeginn dieser Verbindung unter den in der Lösung obwaltenden Bedingungen bestimmt werden. Auch hier erwies die Polarographie für folgende Untersuchung ihre vorteilhafte Anwendbarkeit: Man legt im thermostatisierten Polarographiegefäß eine Lösung vor, die neben Mn^{2+} in definierter Konzentration auch Fremdsalz ($NaClO_4$ bzw. Na_2SO_4) in der bei den Sorptionsmessungen üblichen Konzentration enthält und mißt diese Mangankonzentration als 100% Wert. Eine in die Lösung tauchende Glaselektrode ermöglicht die exakte Beobachtung des pH-Wertes, den man durch Zugabe von NaOH aus einer Mikrobürette langsam steigern kann. Nun wird von pH zu pH die etwaige Veränderung der Stufenhöhe zu kleineren Werten verfolgt, die sich notwendig dann ergeben mußte, wenn sich in der Lösung feste und damit polarographisch nicht mehr reduzierbare Mangan(II)-produkte bilden.

Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 8 dargestellt und beziehen sich auf die Mangan(II)-konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l und eine Ionenstärke von 0,1 an Fremdsalz. Die zur Untersuchung benutzte NaOH war 0,1 n, und ihre Zugabe - bis maximal 0,04 ml - fiel bei Vorlage von 20 ml Gesamtlösung im Sinne einer Verdünnung der Mn^{2+} -Lösung nicht ins Gewicht. Es versteht sich, daß auch diese Versuche unter N_2 ausgeführt werden mußten.

Die Aussagen sind leicht zu verdeutlichen: Unterhalb von pH 8,5 findet in Mangan(II)-Lösungen der obengenannten Konzentration keine Ausfällung statt. Bis zu diesem Punkt entspricht die Stufenhöhe dem Bezugswert 100%. Steigert man die OH^- -Konzentration weiter, beginnt für sulfathaltige Lösungen bei pH 8,7 und für chlorid- bzw. perchlorathaltige Lösungen bei pH 8,9 die durch die 100%-Stufenhöhe ausgedrückte freie Mangan(II)-konzentration zu sinken. Bis zu einem pH-Wert von

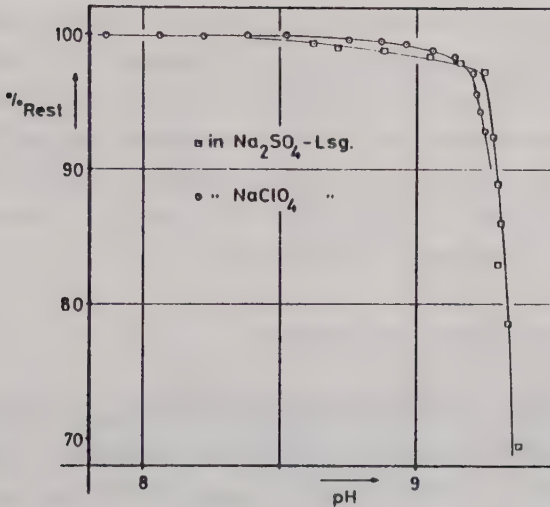


Abb. 8

Bestimmung des Beginns
der Bildung von $\text{Mn}(\text{OH})_2$
 $c_{\text{Mn}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

9,2 - hier sind noch ca. 98% Mn^{2+} reduzierbar - findet die Abnahme fast linear mit dem pH-Wert statt, danach ändert sich der pH nur noch wenig durch die in steigenden Mengen zugesetzte NaOH, die Stufenhöhe vermindert sich jedoch rapid. Hier liegt der Beginn der Mangan(II)-hydroxid-Bildung.

Mit den so gewonnenen Aussagen über Mn^{2+} und OH^- -Konzentration bei diesem pH-Wert läßt sich grob das Löslichkeitsprodukt von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ zu $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{l}^3$ für eine Ionenstärke von 0,1 abschätzen, ein Wert, der durchaus mit Literaturangaben übereinstimmt. Man fand für eine Ionenstärke 0 einen „empfohlenen Bestwert“ von $1,58 \cdot 10^{-13}$ (19) und durch Neuauswertung der Ergebnisse nach verschiedenen Meßmethoden als wahrscheinlichsten Wert $2,9 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{l}^3$ (20). Bei den meisten Literaturangaben fehlen Aussagen über die Ionenstärke.

Das Löslichkeitsprodukt und sein Wert bedingen - will man eine direkte Ausfällung des $\text{Mn}(\text{OH})_2$ vermeiden - eine Beschränkung der freien Wählbarkeit der pH-Bereiche und der Adsorptivkonzentration. Ein Fällungsbeginn ist bei pH 8,5 in $2,5 \cdot 10^{-2}$ molarer Mn^{2+} -Lösung zu erwarten. Bei größeren Adsorptivkonzentrationen kann folgerichtig nur bei niedrigeren pH-Werten gearbeitet werden. So wird für eine 0,1 m MnSO_4 -Lösung der Beginn erster Hydroxidbildung zwischen pH 7,3 und 7,4, das

Fällungsende bei pH 9,2 bis 9,3 gefunden (21).

Unter Zugrundelegung dieser Zahlenwerte und der eigenen Ergebnisse wurden als obere Grenze des pH 8,5 und der Mangan(II)-Konzentration $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l festgelegt. Damit ist natürlich nicht auszuschließen, daß sich eventuell in der Lösung schon vorher basische Species bilden. Es ist jedoch zu diesem Zeitpunkt auch noch nicht relevant, ob Mangan(II)-Ionen als basische Teilchen - z. B. $\left[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n \right]^+$ zur Sorption kommen oder ob es $\left[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n \right]^{2+}$ -Ionen sind, die mit mehr oder weniger intakter Hydrathülle an das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ angelagert werden.

D.3. Ergebnisse der statischen Untersuchungen

Orientierende Messungen über die Wartezeit bis zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes hatten einen Zeitbedarf von 60 Minuten bei Verwendung von $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{P}}$ bzw. $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{C}}$ erwiesen. Sulfathaltige Lösungen machten hiervon eine Ausnahme: das Adsorbat bildete sich innerhalb von ca. 30 Minuten. Beide Zeitangaben fanden später durch kinetische Messungen bei konstantem pH ihre Bestätigung. Arbeitsmethode D.1.3. konnte nun nach Abklärung aller Gegebenheiten konsequent auf Mangan(II)-Sorptionsmessungen in Eisen(III)-hydroxid-Suspensionen, die Chlorid, Perchlorat bzw. Sulfat als Natriumsalze in der Ionenstärke 0,1 enthielten, angewendet werden. Die obere Wasserstoffionen- bzw. Mn^{2+} -Konzentrationsgrenze war entsprechend den Erwägungen des Kapitels D.2. gegeben. Die untere pH-Grenze liegt bei 4,7 - 4,9, bedingt durch die Notwendigkeit, eine zentrifugierbare Suspension herzustellen.

D.3.1. Sorption von Mn^{2+} an $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{C}}$

Die für das System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ gefundenen Werte sind in den Abbildungen 9 bis 12 dargestellt. Im funktionalen Zusammenhang $c_{\text{ad}} = f(\text{pH})$ ähneln alle Kurven in ihren S-förmigen Verlauf einander. Bei Adsorptivkonzentrationen $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l ist es möglich, für den gewählten pH-Bereich 5 bis 8,5 die dazugehörigen Sorptionswerte zwischen 0 und 100% zu bestimmen; bei höheren Mn^{2+} -Konzentrationen wird eine 100%ige Sorption nicht mehr erreicht.

Darstellung $c_{\text{ad}} = f(\text{pH})$ für das Sorptionssystem $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Cl}^-$

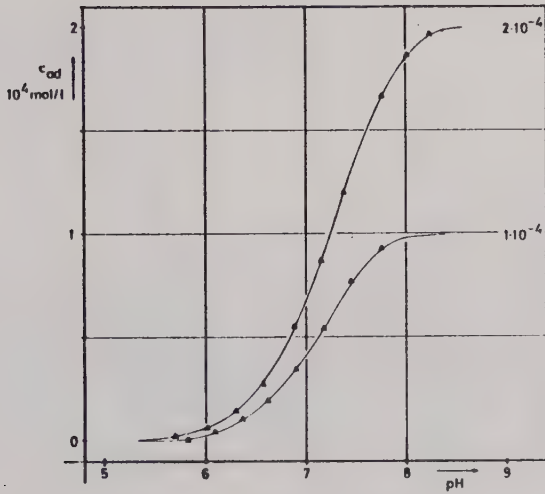


Abb. 9

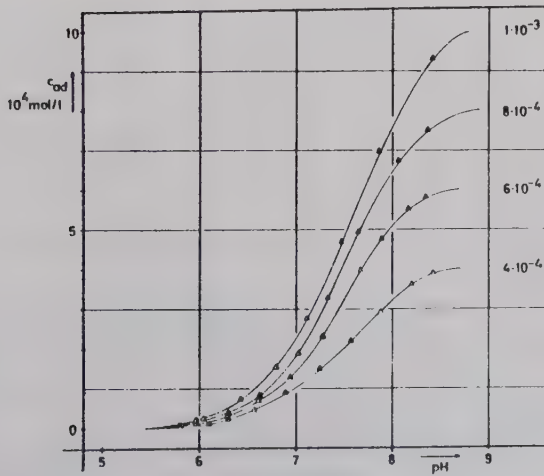


Abb. 10

Darstellung $c_{\text{ad}} = f(\text{pH})$ für das Sorptionssystem $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Cl}^-$

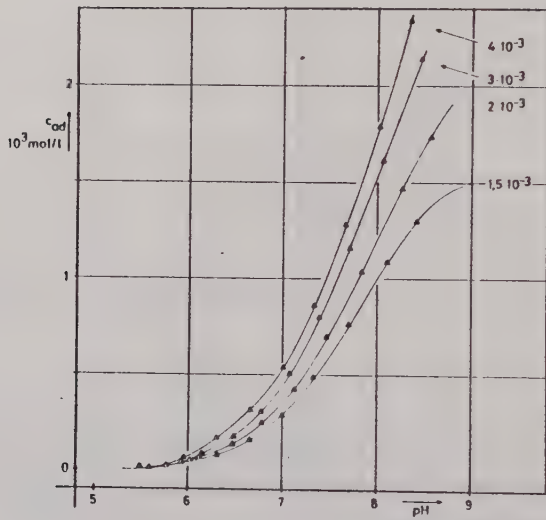


Abb. 11

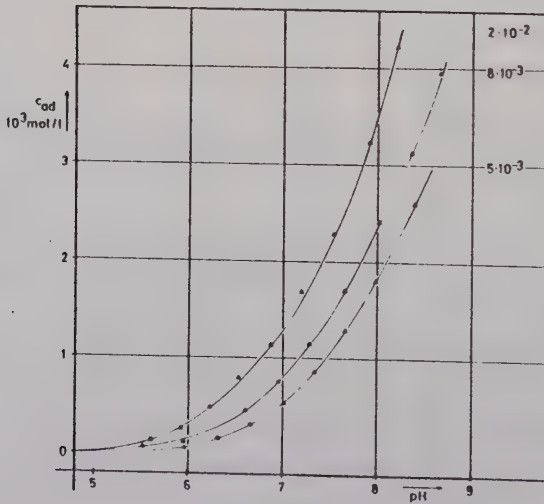


Abb. 12

Die Aussage der Meßwerte wird erweitert, wenn man als Maß für den eingetretenen Sorptionseffekt nicht die sorbierte molare Menge, sondern die relative Sorption als Quotienten aus sorbierter Menge Mangan(II) und der ursprünglich angebotenen Gesamtmenge Mangan(II) berechnet und gegen den pH-Wert aufträgt. Abbildung 13 zeigt dies für ein Adsorbens-/Adsorptivverhältnis 100:1, :5, :10, :20, :40, :100. Die restlichen Kurven liegen entsprechend zwischen diesen Werten, wurden aber Übersichtshalber weggelassen.

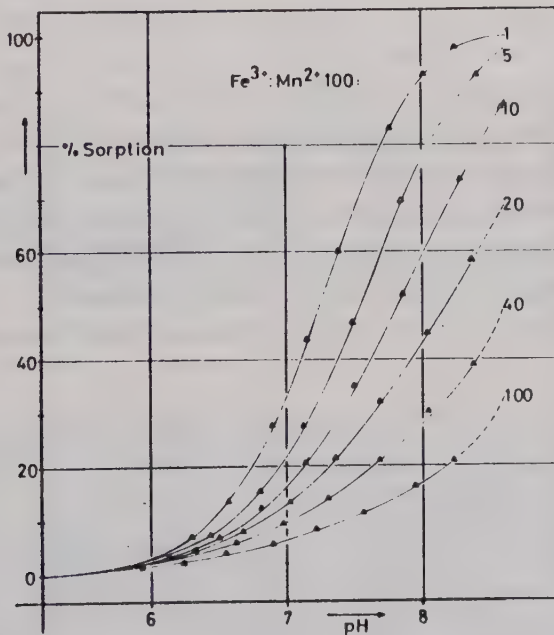


Abb. 13 Relative Sorption im System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Cl}^-$

Man erkennt folgende Tatsachen:

1. Bei abnehmender Wasserstoffionenkonzentration steigt die relative Sorption bis zu einem Maximalwert an.
2. Die relative Sorption vermindert sich mit zunehmendem Mangan(II)-Gehalt. Bei Betrachtung der Asolutmenge jedoch erkennt man (Abb. 9 - 12), daß diese sich mit wachsendem Angebot erhöht. Ähnliche Aussagen konnten - wenn auch vornehmlich für Mitfällungsmessungen - im System $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{K}^+/\text{Cl}^-$ (1) gemacht

werden. Ein Unterschied besteht zwischen beiden Systemen besonders darin, daß meßbare Sorption in $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{C}}$ -Suspensionen schon bei pH-Werten einsetzt, die um 3 Einheiten niedriger liegen als bei $\text{Al}(\text{OH})_3^{\text{C}}$.

D.3.2. Sorption von Mn^{2+} an $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{P}}$

Bei verändertem Anion (ClO_4^-) entsprachen Versuchsbedingungen und Vorgehen dem chloridhaltigen System: Als ersten Parameter variierten wir das pH durch steigenden NaOH-Zusatz, während die Fe - Mn - Relation konstant gehalten wurde. Dann erfolgten Messungen über die pH-Abhängigkeit bei veränderlichen Mangan(II)-Mengen. Die Grenzbereiche waren pH 5 bis 8,5 und $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l angebotene Mn^{2+} -Adsorptivkonzentration. Die Abbildungen 14 - 17 veranschaulichen die Verhältnisse der funktionalen Zusammenhänge $c_{\text{ad}} = f(\text{pH})$ und $\%_{\text{ad}} = f(\text{pH})$ für die absolute bzw. relative Mangan(II)-Sorption. Ein Vergleich mit dem vorher beschriebenen System zeigt keine prinzipiellen Unterschiede im Kurvenverlauf, nur ist in chloridhaltigen Suspensionen die absolute und relative Sorption geringfügig höher.

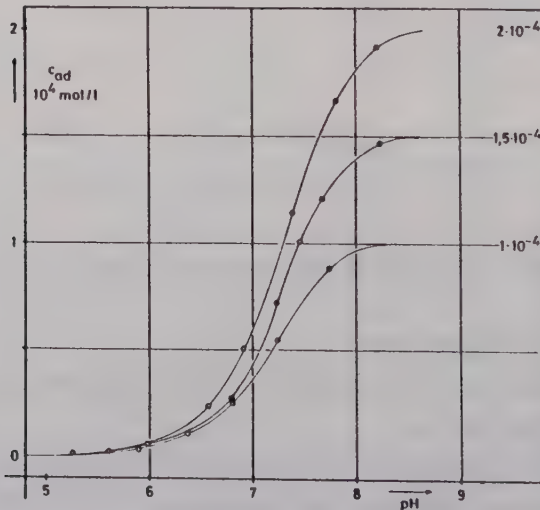


Abb. 14 Darstellung $c_{\text{ad}} = f(\text{pH})$ für das Sorptionssystem $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ClO}_4^-$

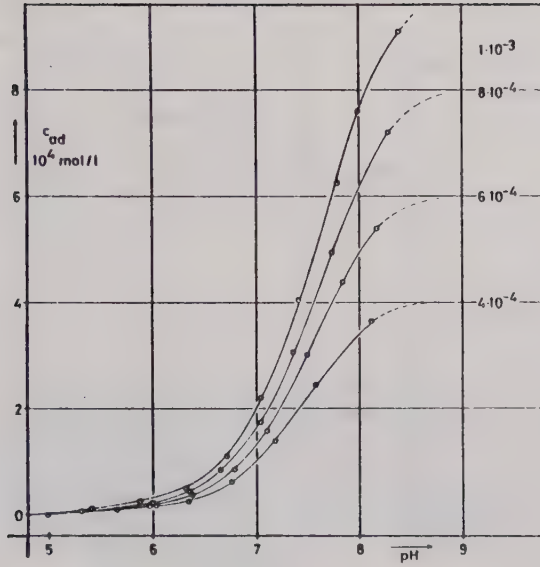


Abb. 15

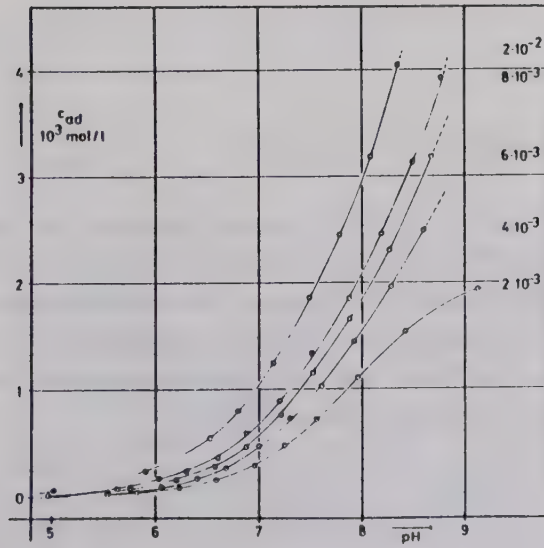


Abb. 16

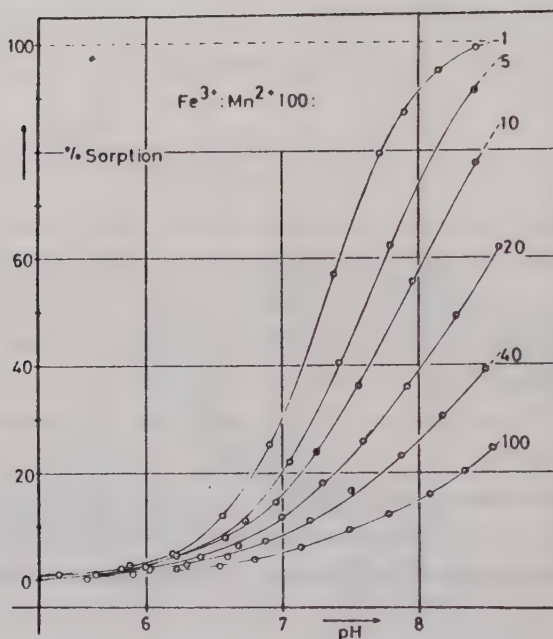


Abb. 17 Relative Sorption im System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ClO}_4^-$

D.3.3. Sorption von Mn^{2+} an $\text{Fe}(\text{OH})_3^s$

Diese Gegebenheiten änderten sich jedoch gravierend beim Übergang in das System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ (Abbildung 18 bis 21). Die Arbeitstechnik entsprach zwar den vorhergehenden Messungen, ebenso die Meßbereiche in bezug auf pH-Wert und Adsorptivkonzentration, jedoch lag sowohl absolute als auch relative Sorption weit über den Werten, die für gleiches pH in den chlorid- bzw. perchlorathaltigen Suspensionen gefunden worden waren.

Darstellung $c_{ad} = f(\text{pH})$ für das Sorptionssystem $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{SO}_4^{--}$

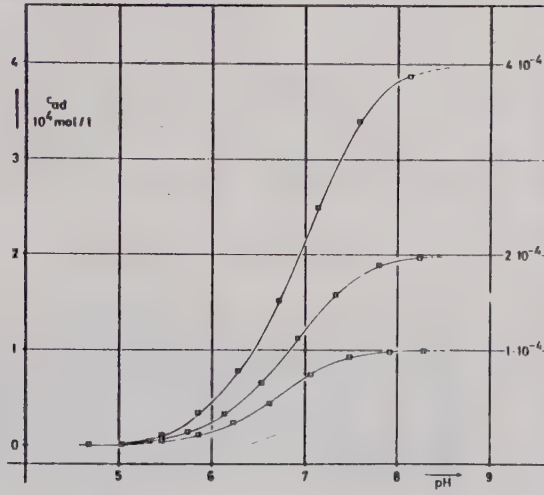


Abb. 18

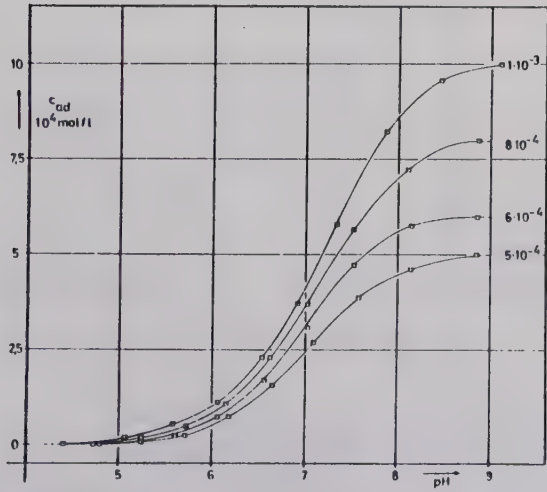
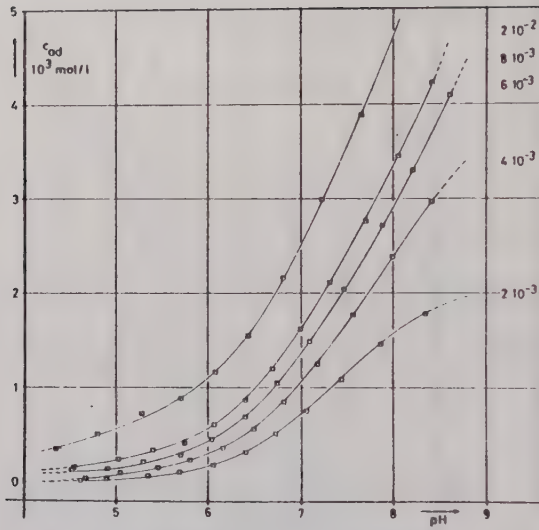


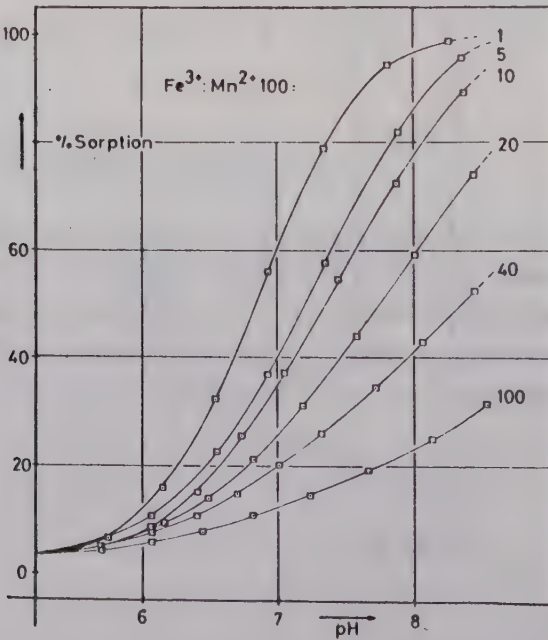
Abb. 19

Abb. 20



Darstellung der absoluten (Abb. 20) und relativen Sorption (Abb. 21) im System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{SO}_4^{--}$

Abb. 21



Besonders deutlich werden die Unterschiede, wenn man alle drei Systeme bei einer definierten Adsorptivkonzentration z. B. $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l Mn^{2+} vergleicht (Abbildung 22). Das Verhältnis Fe : Mn beträgt in diesem Fall 100 : 5. Am größten sind die Differenzen bei pH-Werten zwischen 6,8 und 7,0; hier werden von $Fe(OH)_3^D$ 19,6, von $Fe(OH)_3^C$ 22,5 und von $Fe(OH)_3^S$ sogar 41,0% der angebotenen Adsorptivmenge gebunden. Mit steigender OH^- -Konzentration verringern sich diese Unterschiede, um bei pH ca. 9 dem Wert 100%iger Sorption zuzustreben.

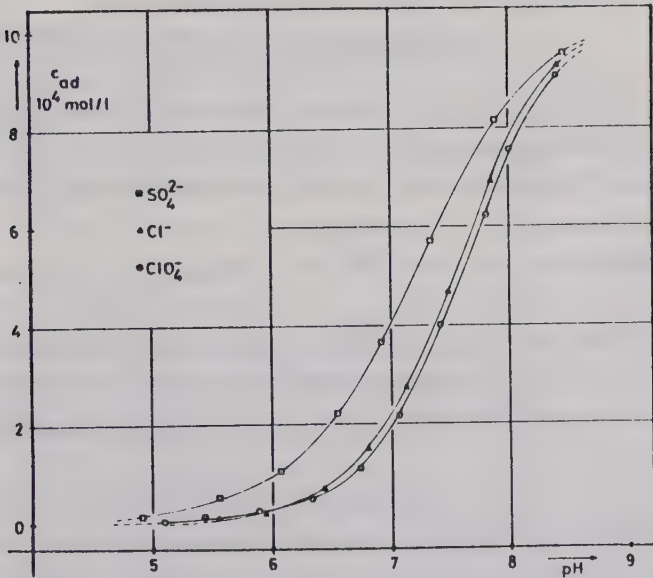


Abb. 22 Darstellung $c_{ad} = f(pH)$ bei Anwesenheit verschiedener Anionen im Sorptionssystem

Diese Tendenzen der Abhängigkeit der Sorptionswerte von der Art des sich in der Suspension bzw. schon in der Fällungslösung sich befindenden Anions bei gleichem pH wurden über den gesamten Bereich der Adsorptivkonzentration $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l gefunden. Somit kann verallgemeinernd gesagt werden, daß in jedem Fall Eisenhydroxide, die durch Fällung aus sulfathaltigen Lösungen gewonnen wurden,

zu weitergehender Sorption in bezug auf Mangan(II) neigen, als Hydroxide, deren Herstellung in Chlorid- bzw. Perchloratlösungen vorgenommen wurde.

D.3.4. Mitfällung von Mn^{2+} und $Fe(OH)_3$

Diese Gegebenheiten blieben auch dann bestehen, wenn die Sorption der Mangan(II)-ionen durch Mitfällung erfolgte. Es durfte in Anlehnung an das System $Al(OH)_3/Mn^{2+}$ erwartet werden, daß die relativ und absolut sorbierte Menge größer sein würde im Vergleich zu den Mengen, die bei nachträglichem Zusatz des Mangan zur fertigen $Fe(OH)_3$ -Suspension an das Hydroxid gebunden werden.

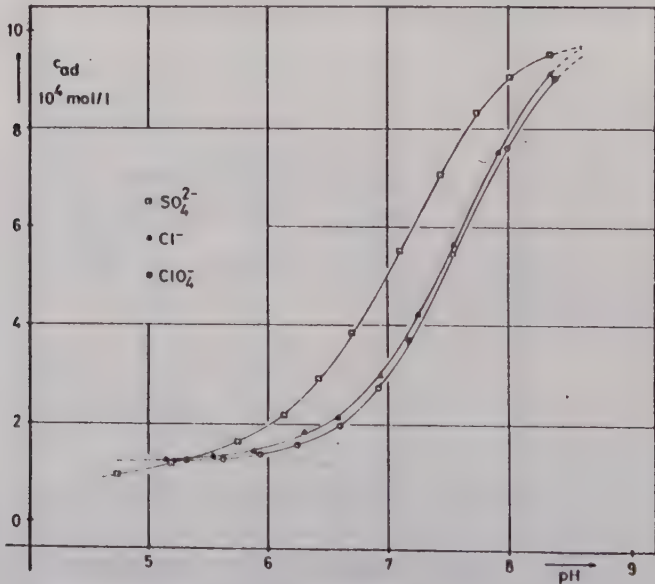


Abb. 23 Mitfällung von Mn^{2+} und $Fe(OH)_3$ bei Anwesenheit verschiedener Anionen im Sorptionssystem

Abbildung 23 macht deutlich, daß selbst in den pH-Bereichen, bei denen sonst noch keine Sorption stattfindet, durch Einschluß in das sich bildende Hydroxid Mangan(II)-ionen aus der Lösung entfernt werden. Bei pH 5,0 liegt so die Mitfällung bei 13%. Der Kurvenverlauf deutet an, daß selbst am pH-Punkt der Bildung eines zentrifugier-

baren Hydroxids schon eine gewisse Menge Mn^{2+} inkludiert ist, die dann mit der oberflächlich sorbierten Menge als Summe die Gesamtsorption ergibt. Für $Fe(OH)_3^P$ und $Fe(OH)_3^C$ bleibt unterhalb von pH 5,5 die Mangan(II)-sorption konstant und pH-unabhängig, während sulfathaltige Suspensionen im Vergleich dazu bei größeren Wasserstoffionenkonzentrationen weniger Mn^{2+} einschließen. Hier scheint die Oberflächenreaktion bevorzugt zu sein, denn ähnlich den Versuchsreihen bei nachträglicher Zugabe des Adsorptivs ist die sorbierte Menge an bzw. in $Fe(OH)_3^S$ deutlich gegenüber $Fe(OH)_3^P$ bzw. $Fe(OH)_3^C$ vergrößert.

E. Sorptionskinetik von Mangan(II)-ionen an Eisenhydroxid

Alle vorangegangenen Untersuchungen beschäftigten sich mit Sorptionsphänomenen, die unter Gleichgewichtsbedingungen gemessen wurden. Um zu vollständigeren Aussagen über das Sorptionsverhalten von Mangan(II)-ionen an Eisen(III)-hydroxiden zu kommen, sind kinetische Messungen unumgänglich. Es war zu erwarten, daß sich daraus weitergehende Ansatzpunkte für die Interpretation der unterschiedlichen Sorption von Mn^{2+} an $Fe(OH)_3^x$ ergeben.

Die zur Durchführung reproduzierbarer Messungen zu beachtenden Punkte sind denen ähnlich, die für die Gleichgewichtsuntersuchungen galten:

1. Herstellung von Hydroxiden stets gleicher Dispersität und Oberflächenbeschaffenheit.
2. Beachtung des Alterungsbestrebens der Hydroxide.
3. Ausschluß der Beeinflussung der Sorption durch unkontrollierbare äußere Einflüsse.
4. Möglichst schnelle und genaue Bestimmung der Wasserstoffionen- bzw. Mangan(II)-ionenkonzentration.

E. 1. Darstellung der Adsorbentien

Die Darstellung der Eisenhydroxide für die kinetischen Messungen erfolgte unter den gleichen Bedingungen und Vorsichtsmaßnahmen, wie sie schon bei den Gleichgewichtsmessungen angewendet worden waren: Ausfällung des Hydroxids durch Hydrolyse der Fe^{3+} -Lösung mit CO_2 -freier NaOH stets gleicher Normalität in definierter

Zeit; Herstellen eines reproduzierbaren Alterungszustandes des Hydroxids durch Zuwarten von 60 Minuten. Durchführung aller Messungen bei gleicher Ionenstärke (0,1).

E.2. Alterung der Adsorbentien

Da die Alterungstendenzen der frisch gefüllten Hydroxide die kinetischen Messungen verfälschen können, muß durch orientierende Messungen vorher abgeklärt werden, ob einerseits die Sorption schnell genug abläuft gegenüber einer z. B. durch alterungsbedingte Oberflächenverkleinerung bewirkten Desorption von Mn^{2+} . Hinweise darauf erhält man aus der Verfolgung der Sorption über größere Zeiträume. Andererseits können aus dem Sorptionsverhalten von Hydroxiden, die eine verschieden lange Alterungszeit hatten, Informationen über die Zeiträume gewonnen werden, innerhalb derer man die kinetischen Messungen unbeschadet ihrer exacten Aussage durchführen darf.

E.3. Ausschluß äußerer Einflüsse

Um die äußeren Einflüsse - z. B. durch O_2 oder CO_2 aus der Laborluft - auszuschließen, wurden die Messungen in der schon für die Untersuchungen im Gleichgewicht bewährten Apparatur (Abbildung 2) durchgeführt. Die Suspension durchperlte während der Messungen ständig N_2 , Thermostatisierung auf $\pm 0,1^\circ \text{C}$ war gewährleistet.

E.4. Messung des pH-Wertes und der Mn^{2+} -Konzentration

Der Fortgang der Sorptionsreaktion wurde durch Probenentnahme (jeweils ca. 6,5 ml) unter Stickstoff und nach Zentrifugation der Suspension durch eine polarographische Restbestimmung des Mangan(II) verfolgt. Auf Verfahren, die die polarographische Untersuchung auf Metallkationen in der Suspension selbst ermöglichen und z. B. auf das System $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Cd}^{2+}/\text{K}^+/\text{Cl}^-$ (18) mit Erfolg angewendet wurden, konnte nicht zurückgegriffen werden. Hier setzt anscheinend die im Vergleich zum Cadmium relativ große Empfindlichkeit des Mn^{2+}/Mn -Systems an der Hg-Tropfenelektrode reproduzierbaren Messungen dann eine Grenze, wenn zusätzlich dispergierte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Teilchen vorhanden sind. Die Bildung fest haftender Niederschläge an der Austritts-

Öffnung der Tropfkapillare ist die Norm. Sie bedingen einen unregelmäßigen Tropfenfall, wenn nicht gar die Verstopfung der Tropfelektrode, so daß die mechanischen Gegebenheiten für den ungestörten Ausfluß des Quecksilbers unkontrollierbar verändert werden.

Eine prinzipielle Schwierigkeit bleibt nach Ausräumen aller anderen Beeinflussungsmöglichkeiten noch die relativ große Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration, die durch die Zugabe des Adsorptivs bewirkt wird. In der Regel sinkt nach Einbringen der Mangan(II)-Lösung – je nach deren Konzentration – der pH-Wert der Suspension um 0,2 bis 0,5 Einheiten innerhalb weniger Sekunden und kehrt im Verlauf von ca. 60 Minuten auf einen etwas niedrigeren Wert als ursprünglich zurück. Diese Veränderung des pH zu kleineren Werten wurde auch im System $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Cd}^{2+}$ (18) gefunden, hier aber durch Zusatz eines Puffers hintangehalten. Ein solches Vorgehen verbot sich bei unseren Messungen, zumal die Beeinflussung der Sorption von Mangan(II) durch verschiedene Anionen untersucht werden sollte. Die Zugabe eines Puffers hätte sicher die in den verschiedenen Systemen gemessenen Effekte nivelliert, wenn nicht gar eine Unterscheidung zwischen ClO_4^- , Cl^- bzw. SO_4^{2-} -haltigen Suspensionen unmöglich gemacht.

Ein probater Weg zur Umgehung dieser Schwierigkeiten besteht in der definierten Zugabe von NaOH bekannten Gehaltes. Versuche einer exacten manuellen Dosierung blieben unbefriedigend. Bestens jedoch gelingt die Rückstellung und Fixierung der Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe einer Gerätekombination aus einem pH-Meßteil, der den Ist-Wert mit einem frei einstellbaren Soll-Wert vergleicht und bei Abweichungen durch Impulssteuerung einer mechanischen Kolbenburette die genaue Zugabe von NaOH und damit die Korrektur in Richtung Soll-Wert gestattet (Dosigraph der Fa. Metrohm). Die Anordnung, deren Prinzipskizze in Abbildung 24 dargestellt ist, ermöglichte in allen Fällen die erneute Fixierung des pH-Wertes nach Adsorptivzusatz innerhalb von 60 bis 90 Sekunden und dann über mehrere Stunden hinaus. Die Menge der für pH-statistisches Arbeiten benötigten NaOH betrug –bezogen auf 200 ml Suspensionsgesamtvolumen– nie mehr als 1,7%, so daß Verdünnungseffekte kaum ins Gewicht fielen. Die Molarität der Korrektur-NaOH war 0,1.

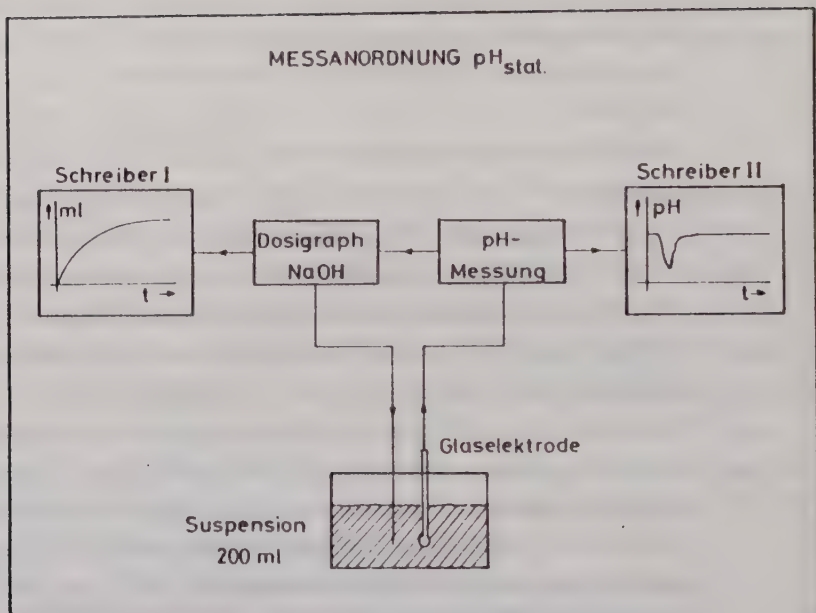


Abb. 24

Neben den quantitativen Aussagen über das Sorptionsverhalten von Mangan(II)-ionen in Eisen(III)-hydroxid-Suspensionen lassen sich – bei entsprechend gewählter Versuchsdurchführung – mit der pH_{stat} -Messanordnung auch Informationen über den Hydroxidionenverbrauch während der Sorption gewinnen. Der Schreiber I gibt diese Werte in ml/min an. Jedoch wird sofort klar, daß dies in einer Suspension $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ geschehen muß, der keine Teilmengen zur polarographischen Bestimmung des Mangan(II)-gehaltes entnommen werden dürfen. Es werden ja bei der Abnahme-Methode mit jedem neuen Mn^{2+} -Meßpunkt die Relationen zwischen OH^- -Verbrauch und Suspensionsmenge – sie verringert sich infolge der gewählten Arbeitsweise um jeweils ca. 6,5 ml – ständig verändert, so daß es in einem Meßgang nicht gelingt, c_{ad} und c_{OH^-} gemeinsam zu erfassen. Zusätzlich muß bedacht werden, daß die zeitliche Änderung des Hydroxidionenbedarfs der Suspension eine Gesamtgröße darstellt, die zusammengesetzt ist aus den Wirkungen, die der Zusatz des Adsorptivs hervorruft und dem Verbrauch, der zum Aufrechterhalten definierter pH-Verhältnisse in der Suspension allein

d. h. nur für das Adsorbens, notwendig ist. Die Werte können einzeln ermittelt werden, und man erhält durch Differenzbildung zwischen OH^- -Verbrauch bei ablaufender Sorption und OH^- -Verbrauch der Suspension (ohne Adsorptiv) die Hydroxidmenge, die der reine Sorptionsvorgang benötigt. Insgesamt sind also mindestens drei Meßdurchgänge notwendig, um Aussagen über die sorbierten Mn^{2+} - und OH^- -Ionen als Funktion der Zeit machen zu können.

In Abbildung 25 sind für den Sorptionsverlauf im System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ die zeitlichen Abhängigkeiten des pH-Wertes, des OH^- -Verbrauchs und der Sorption des Mangan(II) exemplarisch in einer Zusammenschau dargestellt. Der am pH_{stat} -Gerät vorgegebene pH-Wert betrug 8,0. Durch die Zugabe des Adsorptivs sank er kurzzeitig auf 7,52 ab, erreichte aber durch beschleunigte Zugabe der 0,1 n NaOH aus dem Dosigraphen schon nach ca. zwei Minuten wieder den Wert 7,98 und stabilisierte sich im Verlauf weiterer 4 Minuten auf den fixen Wert von 8,00.

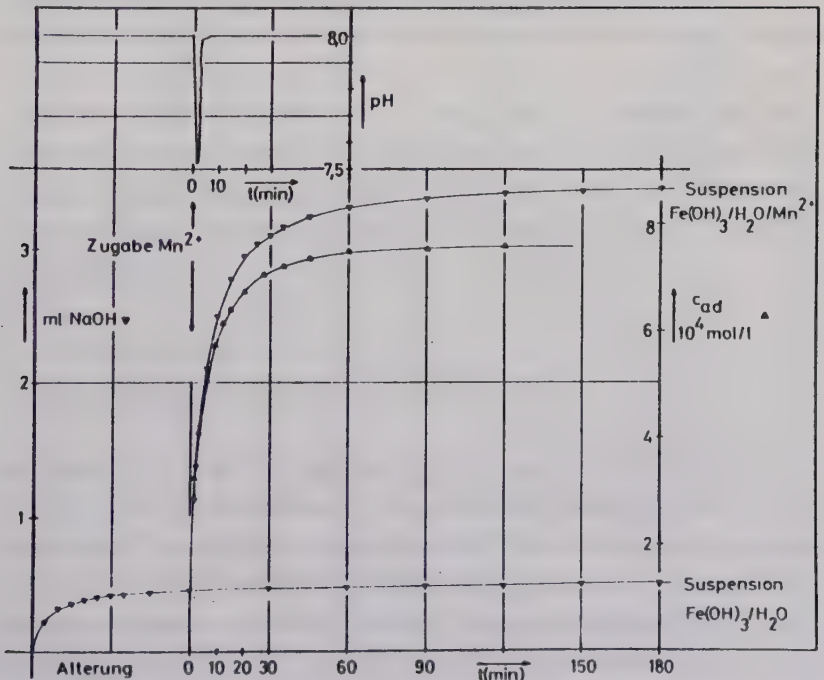


Abb. 25 Darstellung der Abhängigkeiten des pH-Wertes, des OH^- -Verbrauchs und der Sorption von der Zeit t nach Zugabe des Adsorptivs zur Suspension.

E.5. Ergebnisse der kinetischen Messungen

Unter reproduzierbaren Bedingungen wurde nun die Abhängigkeit $c_{ad} = f(t)$ bei verschiedenen pH-Werten in den einzelnen Systemen untersucht.

E.5.1. Sorptionskinetik von Mn^{2+} an $Fe(OH)_3$

Für das System $Fe(OH)_3/Mn^{2+}/Na^+/Cl^-$ sind die Ergebnisse in Abbildung 26 dargestellt. Der pH-Wert wurde zwischen 6,5 und 8,0 variiert. Die zu den verschiedenen Zeiten gefundenen c_{ad} -Werte ergeben sich aus dem arithmetischen Mittel dreier Einzelmessungen. Die Sorption ist auch nach ca. 2 Stunden noch nicht beendet, die Kurvenverläufe machen jedoch deutlich, daß die Hauptmenge der bei gegebenem pH sorbierbaren Mangan(II)-ionen schon innerhalb von 30 Minuten an das Adsorbens gebunden wird.

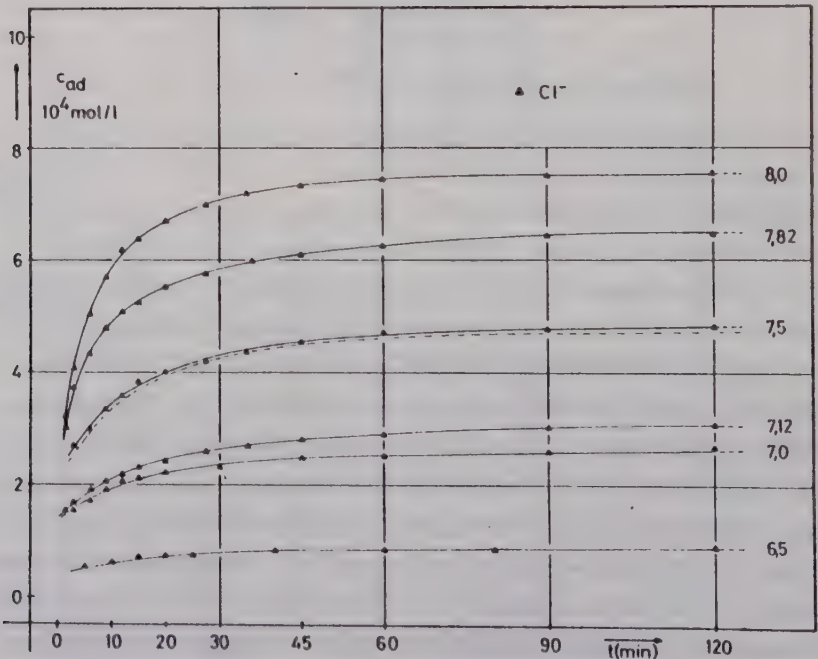


Abb. 26 Abhängigkeit der Sorption von der Zeit bei verschiedenen pH-Werten im System $Fe(OH)_3/Mn^{2+}/Na^+/Cl^-$

Bemerkenswert ist, daß in den ersten zwei Minuten die Sorptionsvorgänge sehr schnell ablaufen und deshalb mit unserer im Vergleich dazu trägen Probenentnahmemethode nicht verfolgt werden können. Dies ist jedoch nicht von großer Bedeutung, da auch die Rückstellung des pH-Wertes einige Zeit erfordert und deshalb die Werte der ersten zwei oder drei Minuten einen recht großen Fehler aufweisen werden, der sie für eine rechnerische Auswertung nur unter Vorbehalt benutzbar macht.

Es soll an dieser Stelle noch einmal das Alterungsbestreben des Eisenhydroxids und dessen Einfluß auf unsere Meßwerte erörtert werden. Aussagen darüber lassen sich erhalten, wenn man die Abhängigkeit $c_{ad} = f(t)$ über größere Zeiträume, d. h. mehrere Stunden verfolgt oder aber die Alterungszeit vor der Adsorptivzugabe über die von uns gewählten 60 Minuten hinaus verlängert. Im ersten Fall zeigten orientierende Messungen, daß erst nach 6 bis 7 Stunden geringe Desorption des Mangan(II) eine Veränderung des Adsorbates ankündigte. Läßt man andererseits das Hydroxid 5 Stunden altern, und fügt erst dann das Adsorptiv hinzu, wird – ob es sich nun um ein Hydroxid aus ClO_4^- , Cl^- - oder SO_4^{--} -haltiger Lösung handelt – in jedem Fall geringfügig weniger Mn^{2+} gebunden, wenn man mit Hydroxiden geringerer Alterungszeit vergleicht. Die Relation macht in Abb. 26 die gestrichelte Linie (pH 7,5) klar. Für die beiden anderen Hydroxide finden sich die Angaben in den entsprechenden Abbildungen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Hydroxide 4 bis 5 Stunden vergleichbare Eigenschaften behalten und in diesem Zeitbereich reproduzierbare Messungen ermöglichen.

E. 5.2. Sorptionskinetik von Mn^{2+} an $\text{Fe}(\text{OH})_3^s$

An Eisen(III)-hydroxiden, die als zusätzlichen Elektrolyten Na_2SO_4 enthielten, ergaben sich für die zeitliche Abhängigkeit der Mangan(II)-Sorption charakteristische Veränderungen. Einerseits konnte die schon bei den Gleichgewichtsversuchen beobachtete Tatsache einer gegenüber Cl^- -haltigen Lösung vermehrten Sorption auch durch die kinetischen Messungen bestätigt werden, andererseits zeigt sich jedoch, daß die Sorptionsgeschwindigkeit sehr viel größer ist und der Gleichgewichtszustand in kürzerer Zeit – meist schon nach 10 Minuten – erreicht wird. Der Großteil des Sorptionsgeschehens läuft in dem mit der angewandten Meßmethodik nicht zugänglichen Zeit-

bereich zwischen 30 und 90 Sekunden ab. Nur das 5 Stunden gealterte $\text{Fe}(\text{OH})_3^s$ zeigt eine etwas langsamere Anlagerungsreaktion (Abbildung 27).

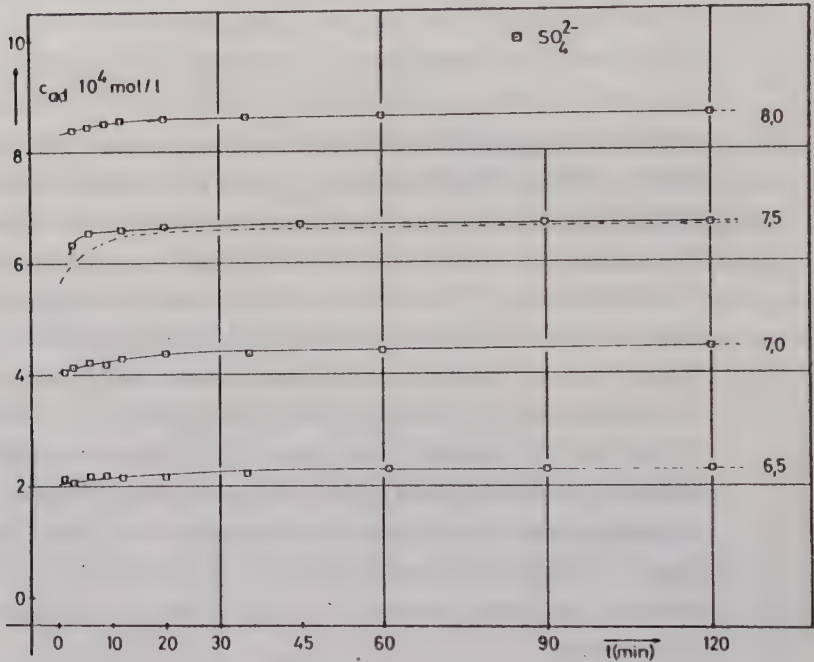


Abb 27 Abhängigkeit der Sorption von der Zeit bei verschiedenen pH-Werten im System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$

Es wird allgemein deutlich, daß das System, in dem sich SO_4^{2-} als Anion befindet, zum Studium des kinetischen Verhaltens von Mangan(II) an Eisen(III)-hydroxiden mit Hilfe unserer Meßmethodik nicht geeignet ist, da es kaum möglich sein wird, mit erforderlicher Genauigkeit eine rechnerische Analyse der Meßwerte durchzuführen. Dazu sind die Gegebenheiten im Bereich der Adsorptivzugabe und des dadurch bedingten, noch nicht konstanten, pH-Wertes zu unübersichtlich.

E.5.3. Sorptionskinetik von Mn^{2+} an $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{P}}$

Demgegenüber sind Eisen(III)-hydroxide, die aus NaClO_4 -haltigen Lösungen ausgefällt wurden, in ihrem Sorptionsverhalten in bezug auf Mangan(II) dem System ähnlich, das als zusätzlichen Elektrolyten Natriumchlorid enthält. Die Meßwerte in Abbildung 28 verdeutlichen diesen Befund, der sich ja auch schon bei den Gleichgewichtsuntersuchungen $c_{\text{ad}} = f(\text{pH})$ zeigte. Auffällig ist auch hier, daß ein Teil der Sorption in den ersten zwei Minuten abläuft, jedoch gelangt das System erst nach ca. vier Stunden ins Gleichgewicht.

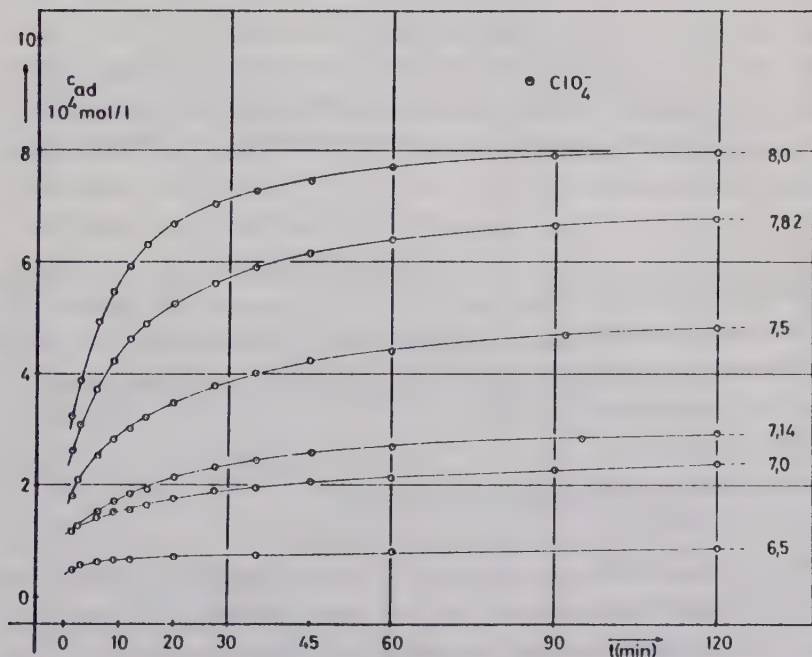


Abb. 28 Abhängigkeit der Sorption von der Zeit bei verschiedenen pH-Werten im System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ClO}_4^-$

Ein graphischer Vergleich (Abbildung 29) der drei untersuchten Systeme bei gleichem pH-Wert von 7,5 zeigt qualitativ, daß die Sorptionsgeschwindigkeit für Mn^{2+} in der Reihenfolge der Adsorbentien $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{P}}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{C}}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{S}}$ zunimmt.

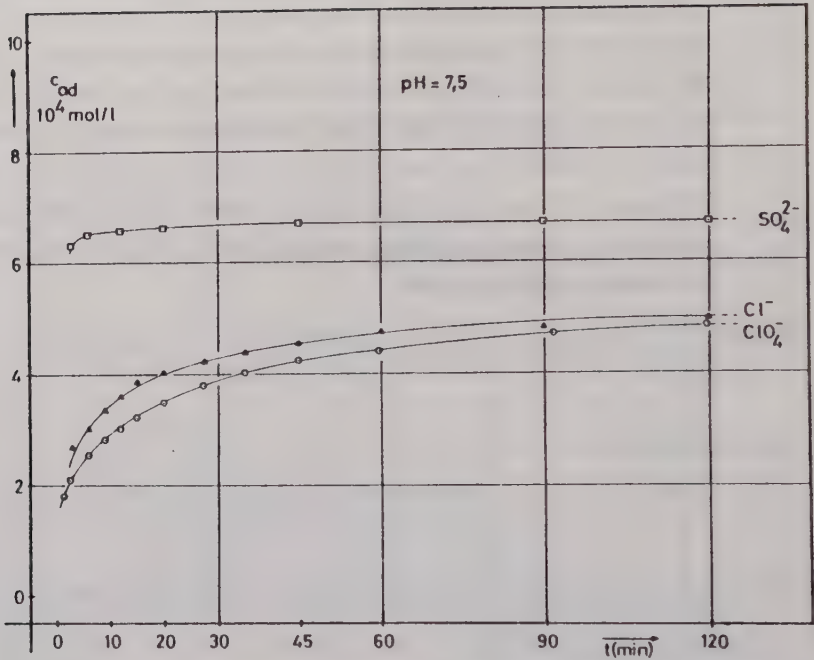
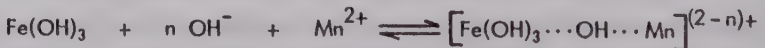


Abb. 29 Abhängigkeit der Sorption von der Zeit bei Anwesenheit verschiedener Anionen im Sorptionssystem. pH-Wert in allen Suspensionen 7,5

E.6. Temperatureinfluß auf die Sorption

Neben dem bisher geschilderten Verhalten der Systeme bei konstanten äußeren Bedingungen war abschließend noch die Frage des Einflusses der Temperatur auf den Sorptionsvorgang zu klären. Da erfahrungsgemäß Adsorptionswärmen immer negativ sind, sollte man auch für die ganz allgemein zu formulierende Gleichgewichtsreaktion



erwarten, daß sich das Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung zur linken Seite der Reaktionsgleichung verschiebt bzw. bei geringeren Temperaturen eine vermehrte

Sorption stattfinden würde. Die Messungen, bei 13 und 33° C durchgeführt, ergaben jedoch ganz entgegengesetzte Tendenzen: in allen drei untersuchten Sorptionssystemen nahm die Sorption mit steigender Temperatur zu! Ähnliche Erscheinungen wurden auch bei Mitfällungsuntersuchungen von Mangan(II) und Eisen(III)-hydroxid (22) beobachtet.

Von großer Bedeutung für die Klärung dieser Phänomene ist wohl die Tatsache, daß auf Grund der Temperaturabhängigkeit des Ionenproduktes des Reaktionsmediums H_2O bei gleichem pH, aber höherer Temperatur mehr OH^- -Ionen in der Lösung vorhanden sind. Diese aber begünstigen, wie alle bisherigen Untersuchungen nahelegen, die Sorption des Mn^{2+} . Darüberhinaus wird eine gesteigerte Temperatur die Hydroxide schneller altern lassen, so daß die gemessenen Sorptionsdaten nicht mehr ohne Bedenken mit den übrigen verglichen werden können. Hier zeigt die Erfahrung, daß bei erhöhter Temperatur Kondensations- und Kristallisationsprozesse mit größerer Geschwindigkeit ablaufen, so daß die geforderte Oberflächenkonstanz des Adsorbens während des gesamten Meßvorgangs, der immerhin 4 bis 5 Stunden dauert, nicht mehr gewährleistet scheint. Damit kommt diesen Ergebnissen mehr orientierender Charakter zu, und sie sind für quantitative Aussagen weniger brauchbar.

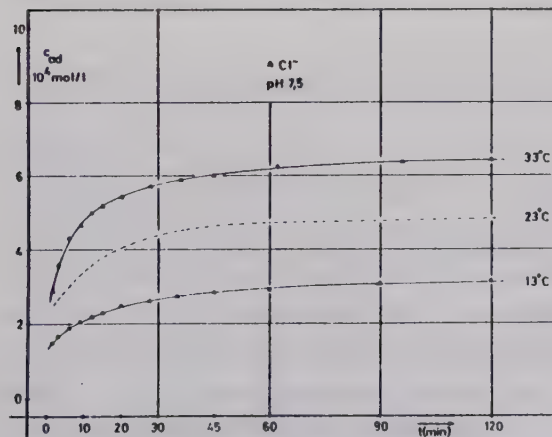


Abb. 30 Temperatureinfluß auf die Sorption
System $Fe(OH)_3/Mn^{2+}/Na^+/Cl^-$
im Vergleich zu den bei 23°C gemessenen Sorptions-/Zeit-Kurven (gestrichelte Linie)

Die Herstellung der Adsorbentien erfolgte unter den oben angegebenen Bedingungen durch Ausfällung von $Fe(OH)_3$ bei 23° C. Nach einstündiger Alterung wurden die Hydroxide auf die Versuchstemperatur gebracht und dann der Suspension die Lösung des Adsorptivs zugegeben. Die graphischen Darstellungen (Abbildungen 30 - 32) verdeutlichen die Zusammenhänge

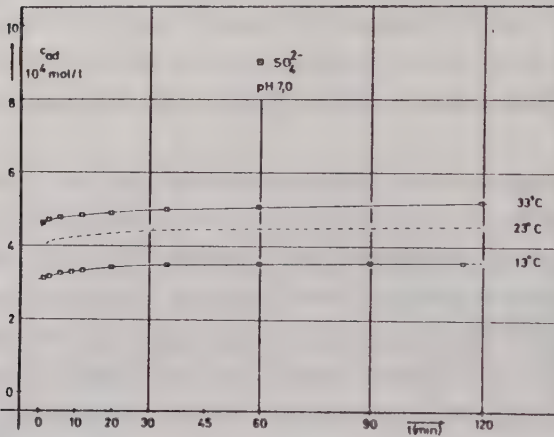


Abb. 31 Temperatureinflul3 auf die Sorption
System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$

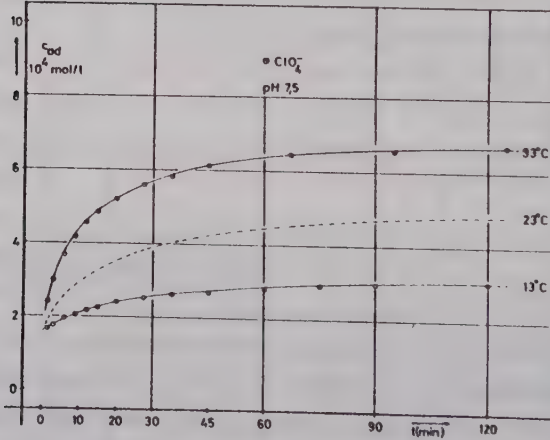


Abb. 32 Temperatureinflul3 auf die Sorption
System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ClO}_4^-$

F. Interpretation der Meßwerte. Modellvorstellungen

Die Diskussion und Interpretation der mitgeteilten Untersuchungen und deren Ergebnisse kann nur vor dem Hintergrund von Aussagen erfolgen, die über das Adsorbens $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und seine Eigenschaften vorab gemacht werden müssen.

Die neueren Konzepte für die Chemie der Hydroxide rechnen diese weitgehend zu polymeren Organisationen heteropolarer Sammler, die auf Grund ihrer Konstitution in der Lage sind, sowohl positiv oder negativ geladene Ionen als auch nach außen hin neutrale, polarisierbare Teilchen an ihrer Oberfläche zu binden. Als hydroxidische Niederschläge in wässrigen Lösungen enthalten sie – entgegen anderen sorbierenden Niederschlägen – Ionen und Moleküle des Lösungsmittels: $-\text{OH}$, $-\text{O}-$ und H_2O -Gruppen. Dies sollte sich in strukturellen Eigenheiten der Hydroxide und in ihrer Sorptionskapazität widerspiegeln. Beide Gegebenheiten – Konstitution und Sorptionsverhalten – variieren aber nicht nur in weiten Grenzen bei der Betrachtung verschiedener Hydroxide wie z. B. Aluminium- und Eisen(III)-hydroxid, sondern sind gravierend auch – jetzt für ein einzelnes Hydroxid gesehen –, von den Herstellungsbedingungen abhängig.

F.1. Kristalline und amorphe Eisen(III)- O_2 - H_2O -Verbindungen

Einleitend muß festgehalten werden, daß es für die Existenz eines stöchiometrischen Gebildes der Formel $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bisher noch keine Beweise gibt. Die rotbraunen amorphen Niederschläge sollten deshalb am besten als wasserhaltiges $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden. Wenn in dieser Arbeit die Formulierung $\text{Fe}(\text{OH})_3$ benutzt wird, meint sie nicht die stöchiometrische Verbindung, sondern das durch Ausfällen mit Lauge aus Eisen(III)-salzlösungen erzeugte Produkt, das sich als röntgenamorph erwiesen hat.

Diesen stöchiometrisch nicht genau zu definierenden Verbindungen gegenüber konnten durch viele Autoren in umfangreichen kristallographischen Untersuchungen drei – wenn nicht gar vier – kristalline Formen von $\text{FeO}(\text{OH})$ bzw. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen werden, die man gewöhnlich als Eisen(III)-oxidhydrate bezeichnet: $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ (Goethit), $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ (Lepidokrokit) und $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ (Akagenit) (23). Letzteres Oxidhydrat

erhält man ebenfalls – wenn auch nicht völlig chloridfrei – bei extrem langsamer Hydrolyse von Eisen(III)-chlorid mit Base (6).

F.2. Frisch gefällte Eisen(III)-hydroxide

Bei den oben genannten Oxidhydraten handelt es sich durchgängig also um Verbindungen gut definierter Zusammensetzung mit über weite Bereiche beschreibbarer Anordnung der den Kristall aufbauenden Teilchen. Diese Verhältnisse trifft man bei den frisch gefällten Hydroxiden des Eisen(III) nicht an. Hier entscheidet Herstellungsgang und Lösungszusammensetzung, daneben aber auch der Alterungszustand über Strukturierung und Sorptionsverhalten des Niederschlages. Frisch bereitete Gele zeigen für Fremdionen – seien es nun Anionen oder Kationen – eine besonders große Sorptionsfähigkeit, die jedoch mit steigender Alterungszeit abnimmt. Allgemein beobachtet man eine kontinuierliche Desorption der Fremdionen, wie sie z. B. von Svoboda und Mudrova in kinetischer Hinsicht untersucht wurde (24). Dieser Vorgang, mit dem eine stärkere Vernetzung, jedoch nicht notwendig eine Kristallisation des Hydroxids einhergeht, wird durch Temperaturerhöhung stark beschleunigt. In gleicher Richtung wirkt eine Erhöhung des pH-Wertes. Hier kommt noch eine andere Gegebenheit hinzu: die Konkurrenzreaktion zwischen OH^- und den Anionen, die aus der eingesetzten Eisen(III)-verbindung stammen. Sie sind in der Lösung in einer den stöchiometrischen Verhältnissen der Eisensalze entsprechenden Menge immer vorhanden und beeinflussen nicht unmaßgeblich zusammen mit den Kationen der Fällungsbasis die Eigenschaften des Adsorbens. Bei vielen Untersuchungen – z. B. (30), (33), (5), (6) – hat es sich erwiesen, daß Art und Menge der sich am Niederschlag befindenden Anionen und der die Kristallinität zwei einander bedingende Aspekte sind. Bei Hydroxiden bewirkt ein Verdrängen von OH^- aus dem Niederschlag meist einen geringeren Ordnungszustand. Ionengröße und Ladung einerseits und Komplexbildungstendenzen andererseits scheinen die wichtigsten Charakteristika zu sein, die die Anlagerungsfähigkeit eines Anions ausmachen.

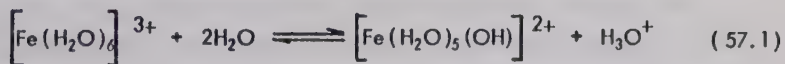
Ist schon der wenig definierte Oberflächenzustand der Eisen(III)-hydroxide für die Sorptionsuntersuchungen ein schwieriges Problem, so komplizieren angelagerte oder eingebaute Fremdionen die Gegebenheiten noch weiter. Erstrebenswert wäre es deshalb, Sorptionsmessungen an völlig fremdionenfremem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durchführen zu können, das

dazu noch die Forderung „frisch gefällt“ erfüllte. Das gezielte Auswaschen bietet sich an, das erfolgreich von anderen Autoren (4) bzw. (25) zur Darstellung elektroltarter Eisen(III)-hydroxide benutzt wurde. Bei den mit unserer Fällungsmethode hergestellten Hydroxiden jedoch erbrachte diese Durchführung ständig eine Peptisation und Zerstörung des Adsorbens, bedingt durch die Aufhebung des den Niederschlag stabilisierenden Einflusses der Fremdionen. Deshalb wurde, um wenigstens hier definierte und vergleichbare Bedingungen zu schaffen, ein „background electrolyte“ in der Ionenstärke 0,1 benutzt. Durch dieses Vorgehen werden die Vorgänge beim Versetzen einer Eisen(III)-salzlösung mit Alkali etwas modifiziert im Gegensatz zur Hydrolyse reiner FeX_3 -Lösungen. In jedem Fall muß ein erhöhter Einbau der den Elektrolyten ausmachenden Ionen erwartet werden.

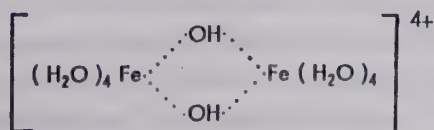
F.3. Vorgänge bei der Hydrolyse

Im einzelnen sind die Verhältnisse bei Zugabe einer Base zu Lösungen von Eisen(III) durch Auftreten vieler metastabiler Gleichgewichte zwischen dem Ausgangszustand des hydratisierten Eisenions und dem Produkt $\text{Fe}(\text{OH})_m \text{X}_n$ (mit m und n als stöchiometrische Indices für OH^- bzw. Anionen) recht verwickelt, sollen aber an Hand vorliegender Veröffentlichungen und eigener Untersuchungen kurz geschildert werden.

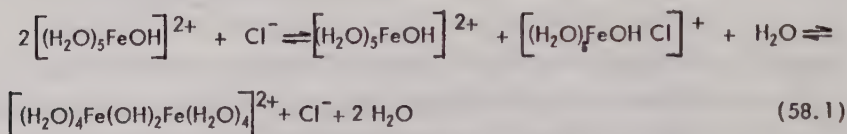
Als mittelstarke Säure ($\text{pK}_s = 2,2$) reagiert das nur in stark saurer Lösung vorliegende Hexaquoion mit dem Lösungsmittel H_2O nach



Diese Reaktion läuft relativ schnell ab, kann aber bei Anwesenheit komplexbildender Anionen (Cl^-) auch zu Teilchen führen, die das Verhalten der verschiedenen Anionen bei der Konkurrenz um Plätze am Eisen(III) offenbaren: $\left[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OHCl} \right]^+$ bzw. $\left[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl} \right]^{2+}$ (26). Die folgende Reaktion ist eine Dimerisierung unter Wasseraustritt zu



bei der die Eisenkationen durch Dihydroxo- (Diol-)-Brücken verbunden sind (27). Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird durch Anionen katalysiert und läuft anscheinend nach dem Schema ab:

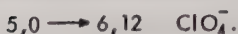
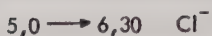
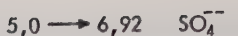


Hinweise für das Auftreten dieses Dimeren finden sich auch bei Hietanen und Sillen (28) und Hedström (29), der bei einem von 1,85 auf 2,25 ansteigenden pH-Wert die Abnahme des Hexaquoions bzw. Monohydroxokomplexes von 73% auf 31%, daneben entsprechend die Zunahme des Dimeren von 27% auf 69% beschreibt. Ob nun bei weiterer Zurücknahme der Wasserstoffionenkonzentration unter $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l höher kondensierte Einheiten als die oben erwähnten zweikernigen Komplexe gebildet werden und polynucleare Species mit über Hydroxobrücken verbundenen (noch) hydratisierten Eisen(III)-ionen entstehen (30) oder die Annahme richtiger ist, daß sich kolloid gelöstes festes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in amorphem Zustand bildet (31), kann hier nicht entschieden werden. Tatsache ist jedoch, daß im Bereich vor der Ausbildung der grobdispersen Phase Anionen als brückenbildende Partner (bei längerkeittigen Teilchen) oder unter Verdrängung von H_2O -Molekülen (in dimeren Hydroxokomplexen) relativ fest am Eisen(III) gebunden sind. Einen Hinweis darauf erhält man durch Waschversuche, die mit einer Lösung von NaNO_3 (ca. 0,01 mol/l) durchgeführt wurden (Der Zusatz von Na-Salzen war zur Unterdrückung der Peptisation notwendig). Selbst wenn die Waschlösung nach mehrmaligem Behandeln der Hydroxide untersucht wurden $\text{Fe}(\text{OH})_3^c$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3^s$ keine Reaktion auf Cl^- bzw. SO_4^{--} mehr zeigte, wurden nach Auflösen der ausgewaschenen Niederschläge in verd. HNO_3 in jedem Fall beide Anionen erneut nachweisbar. Dabei muß zusätzlich vermerkt werden, daß die SO_4^{--} -Ionen von den Eisen(III)-hydroxiden viel hartnäckiger festgehalten werden, als dies bei Chlorid der Fall war.

Die letzte Phase der Hydrolyse besteht in der Ausfällung des kolloid gelösten amorphen Eisen(III)-hydroxids unter gleichzeitiger Anlagerung von Anionen aus der Lösung. Dieser Vorgang setzt bei $\text{Cl}^-/\text{ClO}_4^-$ -haltigen Lösungen erst bei höheren pH-Werten ein (>4,5) und bringt tief dunkelbraun gefärbte Produkte hervor, die sich als röntgen-

amorph erwiesen. Dieser Zustand wird bei Einhaltung der oben geschilderten Fällungsbedingungen erreicht, die die Zugabezeit der Lauge auf nur 20 Minuten festlegten. Feitknecht et al. haben in mehreren Veröffentlichungen gezeigt [(5), (6)], daß bei sehr langsamer Hydrolyse jedoch kristalline Produkte von α - und γ -Fe(O)(OH) bzw. β -FeO(OH) erhalten werden, deren Gehalt an Fremdanionen (Cl^- bzw. ClO_4^-) recht gering ist.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Hydrolyse von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen. Hier bilden sich Suspensionen schon nach Zugabe von nur 20% der zu vollständiger Ausfällung benötigten NaOH. Die Niederschläge sind hellbraun, feinteilig und werden bei niedrigeren pH-Werten koaguliert. Hier macht sich anscheinend die erhöhte Flockungsbefähigung eines 1 : 2-wertigen Elektrolyten (Na_2SO_4) bemerkbar. Arden, der die Reaktionen sulfathaltiger Eisen(III)-Lösungen mit NaOH bei verschiedenen Hydrolysegeschwindigkeiten untersucht hat (7), fand unter Versuchsbedingungen, die unseren entsprachen, daß bei schneller Hydrolyse im pH-Bereich 3 eine völlige Ausfällung eines Produktes der Zusammensetzung $[\text{Fe}_2(\text{OH})_5]_2\text{SO}_4$ stattfindet, das sich langsam in sulfatärmeres Eisen(III)-hydroxid umsetzt. Damit finden die Aussagen der Abbildung 6 in Bezug auf den Einbau von SO_4^{--} eine Bestätigung: Das Verhältnis Eisen : Sulfat wie 4 : 1 ist mit einer kleinen Abweichung auch bei unserem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gegeben. Die Suspension enthält $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und sorbiert bei pH 3,5 $4,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l Sulfat. Das ermittelte Verhältnis ist 4 : 0,86. Die Abweichung ist einerseits durch den um 0,5 Einheiten höheren pH, andererseits durch eine kleinere Hydrolysegeschwindigkeit bedingt, wobei erfahrungsgemäß der Einbau von Anionen vermindert wird. Durch pH-Messungen läßt sich das unterschiedliche Verhalten ausgefällter und mehrfach gewaschener Hydroxide bei der Konkurrenz des OH^- mit verschiedenen Anionen nachweisen. Dazu wurden die drei Salze NaClO_4 , NaCl oder Na_2SO_4 jeweils nachträglich einer entsprechenden Hydroxidsuspension zugesetzt. Der Versuchsgang war so gestaltet, daß die Suspension - es handelte sich um ein aus ClO_4^- -haltiger Lösung ausgefälltes Hydroxid - nach dem Auswaschen mit 0,01 molarer NaNO_3 ein Volumen von 90 ml hatte. Dieses wurde eine Stunde bei definierten OH^- -Verhältnissen mit Hilfe der pH_{stat} -Anordnung gehalten. Nach Zugabe von 10 ml der entsprechenden Elektrolytlösung - ihr Gehalt war so berechnet, daß -auf 100 ml bezogen-, die Gesamtionenstärke 0,1 betrug- wurden bei in allen Proben gleichen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gehalts ($2 \cdot 10^{-2}$ mol/l) verschieden große pH-Sprünge gemessen:



Den größten Effekt ruft wiederum das Sulfation hervor, am wenigsten ist Perchlorat wirksam.

Es muß sich hierbei um eine echte Konkurrenz zwischen den OH^- und den Fremdanionen um die Koordinationsplätze an den hydrolysierten Spezies handeln. Dabei werden die spezifischen Eigenschaften der Anionen deutlich: Perchlorat ist wegen seiner geringen Oberflächeladung und wegen seiner geringen Komplexbildungstendenz am wenigsten wirksam, Sulfat und Chlorid besitzen allein wegen der verschiedenen Wertigkeiten ein sehr unterschiedliches Konkurrenzvermögen gegenüber OH^- -Ionen.

F.4. OH^- -Verbrauch während der Sorption

Interessant im Zusammenhang mit den Vorgängen bei der Hydrolyse ist auch der unterschiedliche Verbrauch von Hydroxidionen in chlorid- bzw. sulfathaltigen Suspensionen während der Sorption des Mangan(II)-Ions. Die pH_{stat} -Anordnung und der Dosigraph gestattet ja bei Anwendung der oben (E.4.) beschriebenen Meßmethodik die Ermittlung der NaOH-Menge in ml für den gesamten Sorptionsvorgang entsprechend Abbildung 25. Bei Kenntnis der Molarität der verwendeten Lauge wird die Anzahl der Mole OH^- berechenbar, die pro Mol sorbiertes Mn^{2+} zu verschiedenen Zeiten verbraucht wird. Abbildung 33 zeigt als Beispiel für das System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ bei pH 8 die den weiteren Berechnungen zugrundeliegenden Kurvenverläufe der sorbierten Konzentrationen $c_{\text{ad, Mn}^{2+}}$ und $c_{\text{ad, OH}^-}$ der Mangan(II)- und der OH^- -Ionen. Der Quotient Q_1 aus der sorbierten OH^- -Menge und der sorbierten Mn^{2+} -Menge könnte hierbei zwischen 0 und 2 liegen, gemäß einer Sorption ohne Hydroxidionen-Verbrauch und einer Sorption, die als Endzustand ein $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -Teilchen nahelegen würde bzw. einen 2 : 1 Austausch von Wasserstoffionen gegen Mn^{2+} bedeuten könnte. Abbildung 34 zeigt für zwei pH-Werte (6,5 und 8,0) die an den Systemen $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ bzw. $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ gemessenen Effekte. Die Eisen(III)-konzentration betrug $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $c_{\text{Mn}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, die Gesamtionenstärke 0,1.

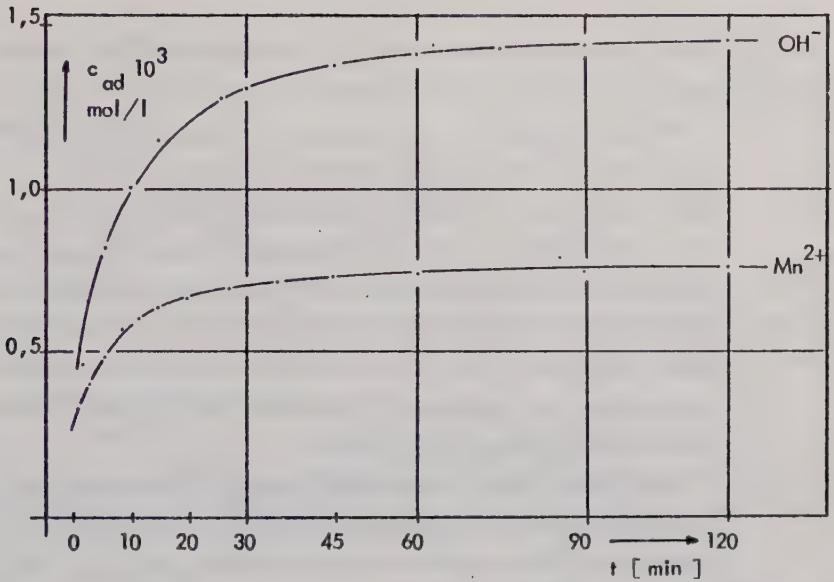


Abb. 33 Abhängigkeit der sorbierten OH^- - bzw. Mn^{2+} -Konzentration von der Zeit

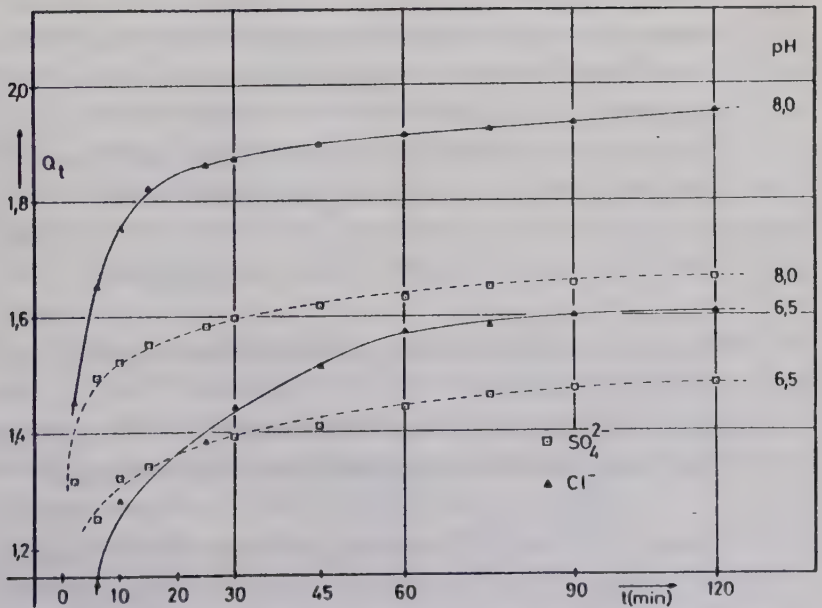
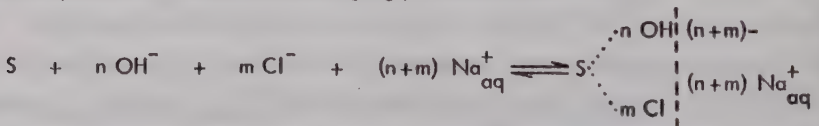


Abb. 34 Abhängigkeit des Quotienten Q_t von der Zeit

Mehrere Schlüsse lassen sich aus Kurvenverlauf und Q_t -Wert bei $t = 120$ Minuten ziehen:

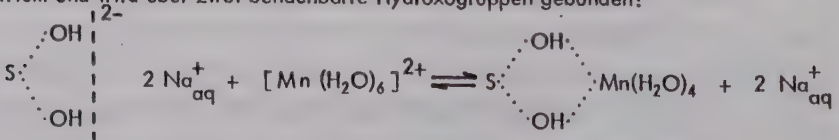
1. Die Zeitabhängigkeit des Q_t -Wertes legt die Vermutung nahe, daß die Sorptionsreaktion des Mn^{2+} nicht in einem Reaktionsschritt erfolgt, sondern zwei oder mehrere Reaktionsphasen durchlaufen werden müssen, ehe das Adsorbat die entgültige Ausformung erreicht hat. Der erste Reaktionsschritt könnte eine schnelle, durch elektrostatische Kräfte zwischen Adsorbens und Adsorptiv hervorgerufene Reaktion sein, da der Q_t -Wert - im Vergleich zum OH^- -Verbrauch - eine schnellere Mangan(II)-abnahme in der Lösung anzeigt. In zweiter Reaktionsphase verschieben sich die Relationen zu einem weiter steigenden OH^- -Bedarf bei verringerter Mn^{2+} -Sorption. Die Folge ist eine Vergrößerung des Q_t -Wertes.
2. Die Q_t -Werte liegen in allen Fällen unter zwei. Es findet also kein der Menge und Ladung des Mangan(II) äquivalenter Verbrauch von OH^- statt, sei es nun durch Freimachen von Wasserstoffionen während des Sorptionsprozesses oder durch gleichzeitige Bindung von Mn^{2+} und OH^- . Beide Abläufe sind möglich, wären aber meßtechnisch nicht zu trennen. Bei Annahme, daß neben OH -Gruppen auch eingebaute Fremd-anionen als Sorptionszentren fungieren, bei denen aber - wenn Sorption von Mangan(II) an ihnen stattfindet - keine pH-Effekte auftreten, lassen sich $Q_t < 2$ und die unter 1. angenommene Reaktion in aufeinanderfolgenden Schritten durch eine Modellvorstellung erklären:

Das Adsorbens S entzieht der Lösung Hydroxidionen, andere Fremdionen und zu deren Ladungskompensation (Neutralitätsbedingung) Natriumionen:

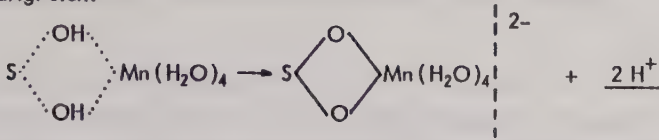


Nach dieser Vorstellung ergeben sich bei Hinzufügen des Adsorptivs zwei Möglichkeiten der Adsorbatbildung:

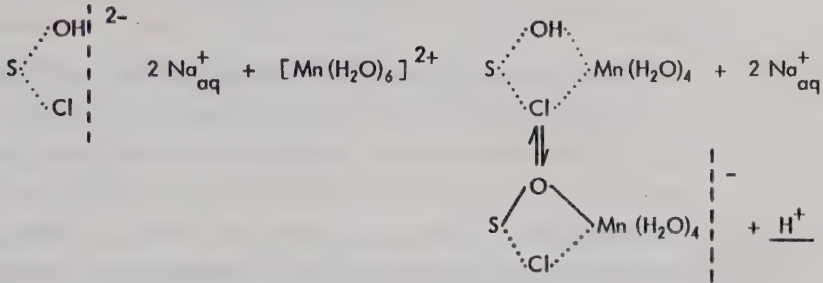
- a.) Mangan(II) sorbiert in einer schnellen Reaktion (s. o. 1.) unter Verdrängung von Natrium und wird über zwei benachbarte Hydroxogruppen gebunden:



In einem nachfolgenden (langsamen) Reaktionsschritt wandeln sich die Hydroxogruppen unter Abspaltung zweier Wasserstoffionen in Oxobrücken um. Das pH der Lösung erniedrigt sich.



b.) Sind nicht zwei OH-Gruppen benachbart, ist im Prinzip auch eine Bindung über -OH und Fremdanion denkbar. Der Reaktionsablauf entspricht dem unter a. beschriebenen, es wird aber im Gegensatz dazu in einem 1 : 1 Austausch pro sorbierten Mn^{2+} nur ein Wasserstoffion frei:



Überwiegt - für den Endzustand gesehen - die Abreaktion nach a, so geht $Q_f \rightarrow 2$, im anderen Fall - vorrangige Adsorbatbildung nach b - wird sich Q_f dem Wert 1 nähern. Zwischenwerte ergeben sich aus der Kombination von a und b.

Eine Aussage über die Adsorbatzusammensetzung wird bei Kenntnis des Q_f -Wertes möglich sein. Bemerkenswert ist jedoch, daß das Adsorptiv nicht zu der als stabilsten Verbindung erwarteten $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$ -Kombination 2 : 1 reagiert. Anscheinend wirken hier Matriceigenschaften des Adsorbens, die die Stöchiometrie $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}/\text{Anion}$ bedingen.

3. Bei Erhöhung des pH-Wertes verändert sich Q_f in Richtung auf zwei. Diese Tatsache - an beiden Hydroxiden $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{C}}$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\text{S}}$ beobachtet - findet ihre Erklärung darin, daß die Fremdanionen mit steigendem pH gegen OH^- ausgetauscht werden. Abbildung 6 deutete dies an. Die Reaktion 2a muß folglich gegenüber 2b an Bedeutung gewinnen, und es wird $Q_f^{\text{pH}_2} > Q_f^{\text{pH}_1}$ bei $\text{pH}_2 > \text{pH}_1$.

4. Das Modell bietet auch für den Unterschied $Q_f^{\text{Cl}^-} > Q_f^{\text{SO}_4^{2-}}$ eine Interpretationsmöglichkeit. Obwohl das Sulfation im Vergleich zum Cl^- dem Niederschlag durch Sorption keinen nennenswert anderen Ladungszustand erteilt (Abbildung 6, gestri-

chelte Linie), wirkt es bei Mischsorption OH^-/Anion als aktives Zentrum stärker als Cl^- , weil es zu einer größeren Ladungsfixierung kommt, die – bedingt durch die Zweiwertigkeit – für die Sorption bedeutender sein muß, als dies bei Chlorid der Fall sein kann.

5. Der Kurvenverlauf bei hohem pH-Wert gibt einen Hinweis darauf, daß selbst nach Bindung des Mangan(II) gemäß Reaktion 2b ein Austausch Anion/OH^- weiterhin stattfindet und – mit Erhöhung von Q_t – über große Zeiträume gesehen letztlich vollständige Abreaktion zum $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$ -Verhältnis 2 : 1 bedingt wird.

F.5. Interpretation der Gleichgewichtsmessungen

Vor diesem komplexen Hintergrund der Sorptionskonkurrenz OH^-/Anion einerseits und $\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+$ andererseits soll nun die Interpretation der statischen Messungen $c_{\text{ad}} = f(\text{pH})$ versucht werden. Ein Vergleich zum System $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ (1) bietet sich an, jedoch zeigt sich beim ersten Blick schon die große Unterschiedlichkeit zum $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ -System. Abgesehen von der Tatsache, daß Sorptionsmessungen an Eisen(III)-hydroxid über einen breiteren pH-Bereich durchgeführt werden können – die Löslichkeitsprodukte des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ verhalten sich wie $1 \cdot 10^{-38}$ zu $1 \cdot 10^{-33}$ ($\text{mol/l})^4$ – haben unter gleichen Bedingungen die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Adsorbentien in jedem Fall – seien es nun Messungen unter Mitfällungsbedingungen oder Sorption bei nachträglicher Zugabe des Mangan(II) – ein erhöhtes Kollektorvermögen für das betrachtete Metallkation: bei pH 7,5 und $c_{\text{Mn}^{2+}} 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l ergibt sich bei Mitfällung als Relation 54,5% zu 34,5% und bei der Sorption bei pH 8,0 und $c_{\text{Mn}^{2+}} 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l 80,0% zu 31,0%. Die in diesem Maße gesteigerte Reaktivität des Adsorbens $\text{Fe}(\text{OH})_3$ legt die Vermutung eines andersgearteten Sorptionsmechanismus nahe, falls nicht allein der beim $\text{Fe}(\text{OH})_3$ früher gelegene isoelektrische Punkt derartige Sorptionsunterschiede bedingt.

F.5.1. Sorptionsisotherme nach Langmuir

Trotz der oben genannten Unterschiede gelingt es in Analogie zum System $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ für einen Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l Gesamtkonzentration an Adsorptiv, d.h. bis zu einem Eisen/Mangan-Verhältnis 100 : 30 den funktionalen

Zusammenhang zwischen der am $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sorbierten Mn^{2+} -Menge c_{ad} und der Gleichgewichtskonzentration in der überstehenden Lösung c_L mit Hilfe der von Langmuir abgeleiteten Gleichung für eine Adsorptionsisotherme zu beschreiben:

$$c_{\text{ad}} = \frac{c_{\text{ad}}^{\infty} \cdot c_L}{b + c_L} \quad (65.1)$$

Es bedeuten: c_{ad} = sorbierte Menge Mn^{2+}
 c_L = Gleichgewichtskonzentration
 b = Quotient der Austauschkonstanten
 c_{ad}^{∞} = Oberflächen sättigungswert für Mn^{2+}

Durch einfaches Umformen läßt sich (65.1) in einen funktionalen Zusammenhang bringen, der einer Geradengleichung entspricht:

$$\frac{c_L}{c_{\text{ad}}} = Q_L = \frac{b}{c_{\text{ad}}^{\infty}} + \frac{1}{c_{\text{ad}}^{\infty}} c_L \quad (65.2)$$

Trägt man den Quotienten Q_L über c_L auf, lassen sich aus dem Anstieg der Geraden und ihrem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse die für das Sorptionsystem wichtigen Konstanten $1/c_{\text{ad}}^{\infty}$ und b entnehmen. Da das graphische Auswertverfahren nicht frei von subjektiv bedingten Ungenauigkeiten ist, wurden die Werte mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Ergebnisse für die drei untersuchten Sorptionssysteme zeigen die folgenden Tabellen.

$\text{Fe(OH)}_3^{\text{P}}/\text{Mn}^{2+}$

pH	$c_{\text{ad}}^{\infty} \cdot 10^4$	b/c_{ad}^{∞}	$c_{\text{ad}}^{\infty} \cdot 10^4$ korr.	$b \cdot 10^3$ korr.
6,5	3,487	8,816	2,847	2,510
6,6	3,937	6,954	3,875	2,695
6,8	5,655	4,328	5,932	2,568
7,0	7,260	2,554	7,989	2,041
7,14	9,676	1,842	9,429	1,737
7,3	11,437	1,204	11,074	1,334
7,5	12,372	0,641	13,131	0,841
7,7	14,876	0,367	15,188	0,558
7,82	16,419	0,261	16,422	0,428
7,92	17,713	0,197	17,450	0,341
8,0	18,779	0,152	18,273	0,277

$\text{Fe(OH)}_3^{\text{C}}/\text{Mn}^{2+}$

6,5	4,037	8,239	3,334	2,747
6,6	4,449	6,162	4,306	2,653
6,8	5,635	3,603	6,250	2,252
7,0	7,884	2,321	8,195	1,902
7,12	9,082	1,726	9,361	1,616
7,3	11,170	1,115	11,111	1,239
7,5	13,170	0,660	13,055	,862
7,7	14,897	0,364	14,999	0,546
7,82	15,980	0,257	16,166	0,415
8,0	18,390	0,152	17,916	0,273

$\text{Fe(OH)}_3^{\text{S}}/\text{Mn}^{2+}$

6,5	9,371	2,371	9,045	2,145
6,68	11,347	1,602	11,169	1,789
6,8	12,401	1,212	12,585	1,525
7,0	14,664	0,795	14,945	1,188
7,2	16,772	0,481	17,306	0,833
7,35	19,303	0,405	19,076	0,772
7,5	20,921	0,268	20,846	0,558
7,7	23,933	0,147	23,206	0,342
7,9	25,933	0,091	25,566	0,233
8,0	26,626	0,086	26,746	0,229

In allen drei Systemen herrschen in Bezug auf die beiden Konstanten c_{ad}^{∞} und b die gleichen Tendenzen: Der Wert der Oberflächenstättigung steigt mit zunehmendem pH-Wert, der Quotient der Austauschkonstanten nimmt ab. Daraus lassen sich allgemein zwei Gegebenheiten folgern:

1. Die Zahl der sorptionsfähigen Zentren ist abhängig von der Hydroxidionenkonzentration der Lösung, aus der heraus die Sorption des Mangan(II) erfolgt.

2. Die Betrachtung der Sorptionskinetik muß mit pH-abhängigen Geschwindigkeitskonstanten rechnen, denn b stellt den Quotienten aus k_{desorb} und k_{adsorb} dar. Ein interessanter Aspekt für die Aufklärung des Sorptionsverhaltens von Mangan(II)-ionen an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ergibt sich bei Betrachtung der Abhängigkeit $c_{\text{ad}}^{\infty} = f(\text{pH})$. Trägt man die berechneten c_{ad}^{∞} -Werte über den pH-Werten auf, so lassen sich die durch die Wertepaare gegebenen Kurvenverläufe der ClO_4^- , Cl^- bzw. SO_4^{--} -haltigen Lösungen über einen pH-Bereich von 1,5 Einheiten durch Geraden beschreiben (Abbildung 35 - 37).

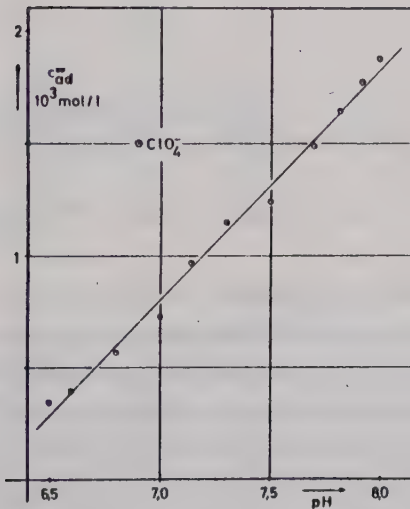


Abb. 35

Darstellung der Abhängigkeit der maximalen Sorption c_{ad}^{∞} vom pH-Wert
System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ClO}_4^-$

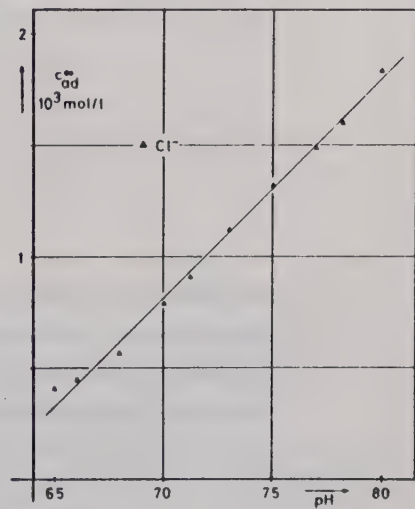


Abb. 36

Darstellung der Abhängigkeit der maximalen Sorption c_{ad}^{∞} vom pH-Wert
System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Cl}^-$

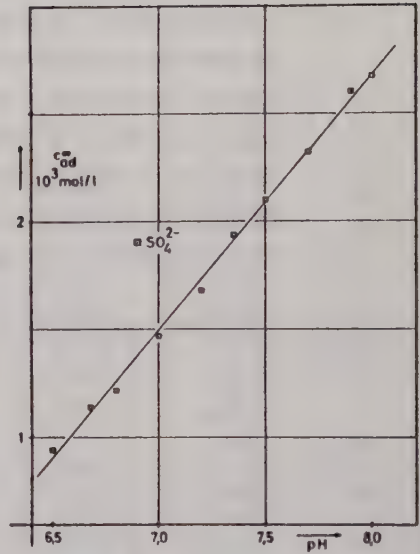
Durch erneute Ausgleichsrechnung wurden für die drei Systeme die zu den pH-Werten gehörenden c_{ad}^{∞} -Werte - jetzt korrigiert - bestimmt und mit ihrer Hilfe die b -Werte nochmals berechnet. Sie finden sich in der letzten bzw. vorletzten Spalte der entsprechenden Tabelle.

Abb. 37

Darstellung der Abhängigkeit der maximalen

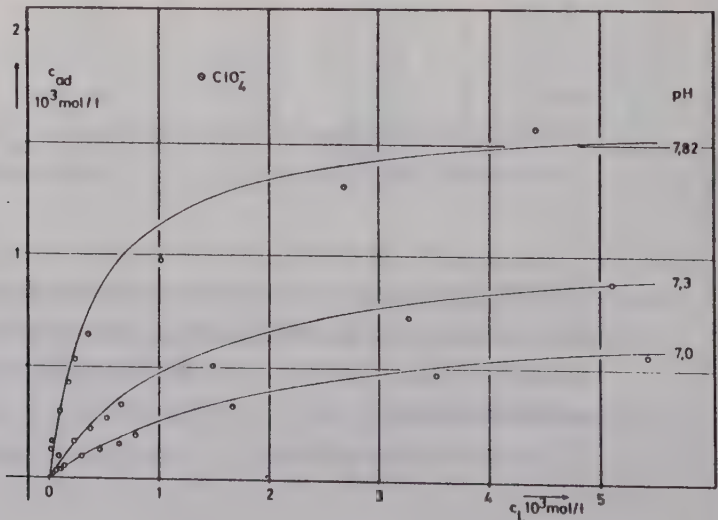
Sorption c_{ad}^{∞} vom pH-Wert

System $Fe(OH)_3/Mn^{2+}/Na^+/SO_4^{2-}$



Auf Gleichung 65.1 zurückgehend werden auch die Verläufe der Sorptionsisothermen berechenbar, und es kann mit den ursprünglich analytisch gefundenen Werten c_{ad} und c_L verglichen werden. Für die gewählten pH-Werte zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit diesen Meßwerten (Abbildungen 38 - 40).

Abb. 38



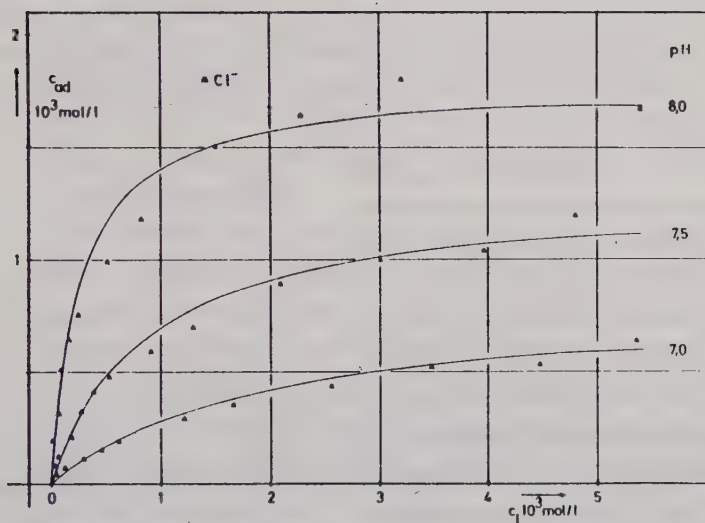


Abb. 39 Berechnete Sorptionsisothermen, Cl^- -haltiges System

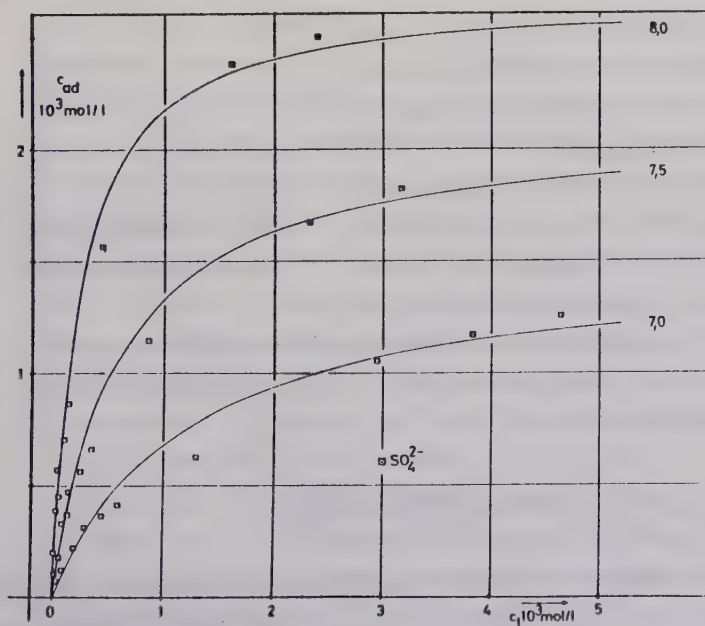


Abb. 40 Berechnete Sorptionsisothermen, SO_4^{2-} -haltiges System

Die Kurvenzüge werden recht gut angeglichen. In den Abweichungen wird die Grundschwierigkeit der Messungen an frisch gefällten Hydroxiden – die Darstellung eines Adsorbens mit immer wieder exact gleichen Oberflächenverhältnissen – wiederum deutlich.

Im Gegensatz zur Konstanten c_{ad}^{∞} zeigt b nicht eine so eindeutige Abhängigkeit von der Hydroxidionenkonzentration der Lösung. Man muß sich jedoch an Hand von Gleichung 65.2 vergegenwärtigen, daß die Berechnung von b aus dem Quotienten b / c_{ad}^{∞} neben der Auswertungsungenauigkeit für den Schnittpunkt mit der Ordinate auch noch den Fehler von c_{ad}^{∞} kor. enthält. Bei Betrachtung der graphischen Darstellung $b = f(\text{pH})$ (Abbildung 41) wird deutlich, daß b für die gewählten chlorid- bzw. sulfathaltigen Lösungen nur bei großem Wohlfallen in eine lineare Abhängigkeit vom pH zu bringen wäre.

Die bisher den Betrachtungen zugrunde gelegten Gleichgewichtsmessungen werden wohl kaum geeignet sein, über den Ablauf der Reaktion bis zum Gleichgewichtszustand detaillierte Aussagen zuzulassen. Vielmehr muß man nun die kinetischen Messungen zu interpretieren suchen, um über einen bis jetzt mehr spekulativen Rahmen hinausgehen zu können.

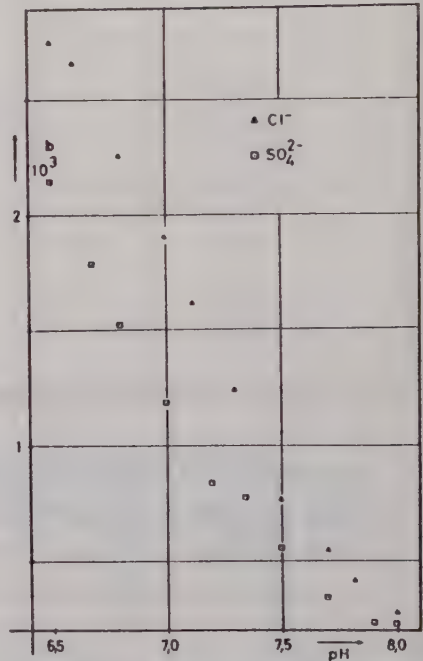


Abb. 41 Abhängigkeit der Austauschkonstanten b vom pH-Wert

F.5.2. Maximale Sorption als Funktion des pH

In einer früheren Arbeit (3), die Mitfällungserscheinungen im System $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ untersuchte, wurde festgestellt, daß c_{ad}^{∞} linear von der OH^- -Konzentration der überstehenden Lösung abhängt und mit Erhöhung des pH-Wertes ansteigt. Im System

$\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ und unter den Bedingungen einer nachträglichen Zugabe des Adsorptivs zum völlig ausgefüllten Adsorbens sind die Verhältnisse gravierend anders. Der Zusammenhang zwischen c_{ad}^{∞} und der OH^- -Konzentration ist –bedingt durch die Definition des pH-Wertes– logarithmisch; die Interpretationen müssen notwendig zu abgewandelten Modellvorstellungen führen, die jedoch die früheren Ergebnisse nicht unbeachtet lassen dürfen.

Es muß, um eine Klärung der Zusammenhänge zwischen c_{ad}^{∞} und der OH^- -Konzentration zu ermöglichen, nochmals an Hand eigener Messungen und unter Verwendung ergänzender Angaben aus der Literatur der Versuch gemacht werden, die Verhältnisse im Bereich der Phasengrenze Adsorbens/Elektrolytlösung zu beschreiben.

Elektrophoretische Untersuchungen an Eisen(III)-hydroxiden, die durch Fällung mit NaOH aus Fe^{3+} -Lösungen hergestellt wurden, haben gezeigt, daß der Ladungszustand der Teilchen mit dem pH-Wert variiert. Nach erfolgter Koagulation ($\text{pH} \sim 5$) zeigt das Hydroxid kationoide Eigenschaften, jedoch ändert sich der Wanderungssinn der Teilchen mit steigendem pH-Wert. In einem Zwischengebiet ($\text{pH} 6 - 7$), bei dem keine bevorzugte Wanderungsrichtung existiert, werden die Teilchen umgeladen und liegen im alkalischen Bereich ($\text{pH} > 7$) nur noch negativ geladen vor (33). In stark alkalischem Gebiet ($\text{pH} > 12$) erfolgt Ferratbildung durch nucleophilen Angriff der Hydroxidionen auf das $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Als Vorstufe dazu ist der Austausch der Fremdanionen gegen OH^- bei Erhöhung des pH-Wertes zu betrachten. Es kann verallgemeinernd gesagt werden, daß mit einem erhöhten Angebot an Hydroxidionen in der Lösungsphase gleichzeitig eine Anlagerung von OH^- an die Hydroxidoberfläche verbunden ist.

Dieser Übergang aus der Lösungsphase an die feste Phase (Hydroxid) hat zur Folge, daß eine äquivalente Menge Kationen zurückbleibt. Sie werden sich aus Gründen der Elektroneutralität an der Grenze der beiden Phasen anreichern und so eine elektrochemische Doppelschicht ausbilden. Ihren Aufbau kann man sich –den Ausführungen O. Sterns (34), D. C. Grahams (35) und M. Devanathans (36) folgend und aus unser System angewendet– aus drei Schichten gebildet vorstellen:

1. Unmittelbar an der Phasengrenze befindet sich eine Schicht, die von spezifisch adsorbierten –d. h. durch chemische Kräfte gebundenen– Hydroxidionen gebildet wird. Es ist anzunehmen, daß diese Ionen ohne ihre Hydrathülle adsorbiert werden (innere Helmholtz-Schicht).

2. Die Gegenionen (Na^+) sind in der äußeren Helmholtz-Schicht im Abstand δ von

der Phasengrenze angeordnet.

3. An diese Schicht schließt sich der unter Einfluß der Wärmebewegung der Gegenionen gebildete Teil der diffusen Doppelschicht an. Durch die Bindung von OH^- -Ionen erfährt das Oberflächenpotential des Hydroxids eine Veränderung, deren Größe durch die Menge der adsorbierten Ionen festgelegt ist, d. h. die Ionen werden potentialbestimmend adsorbiert. Sie verschwinden aus dem homogenen Inneren der Lösung, und ihre Mengenverminderung bzw. auch die der Gegenionen - es handelt sich ja um einen gekoppelten Prozeß - könnte als Maß für die erfolgte Sorption dienen. Neben den Ionen werden naturgemäß auch Moleküle sorbiert, hier besonders jedoch Teilchen, die Dipolcharakter aufweisen. So ist in wäßrigem Medium auf der zur Lösung hin gelegenen Seite der Doppelschicht mit der Ansammlung von H_2O -Dipolen zu rechnen, die ebenso wie adsorbierte Ionen einen Einfluß auf das Oberflächenpotential ausüben können. Der auftretende Potentialsprung hat aber immer die gleiche GröÙe, wenn bei allen Untersuchungen darauf geachtet wird, daß die Ionenstärke in der Lösung annähernd konstant bleibt. Schon aus diesem Grund wurde der Übersicht halber auf Sorptionsmessungen bei variabler Fremdsalzkonzentration verzichtet, zumal auch ihre Einflüsse auf strukturelle Gegebenheiten des Hydroxids wie Teilchengröße und Oberflächenentwicklung noch zu wenig geklärt sind.

Über potentialbestimmende und spezifische Adsorption von Anionen an Metallen und an Oberflächen kristallisierter Verbindungen liegen Messungen und Daten vor (37) (38) (39). Mitfällungs- und Sorptionsmessungen an Aluminiumhydroxid haben gezeigt, daß auch hier potentialbestimmende Sorption von OH^- -Ionen stattfindet (40). Der funktionale Zusammenhang zwischen der in der Lösung angebotenen OH^- -Konzentration c_{OH^-} und der durch Sorption dieser Ionen am $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bedingten Grenzflächenkonzentration Γ_i kann nach Lange und Berger (37) durch eine Adsorptionsisotherme beschrieben werden:

$$\Delta \Gamma_i = k \Delta \log c_i \quad (72.1)$$

Ausgangspunkt für die Ableitung ist die Erwägung, daß sich an kristallinen Oberflächen das Potential η proportional mit der Oberflächenladung ändert. Sie wiederum ist proportional der Grenzflächenkonzentration Γ_i

$$\Delta \eta \sim \Delta q \quad \text{und} \quad \Delta q \sim \Delta \Gamma \quad (73.1)$$

Da aber das Oberflächenpotential nach der Nernst'schen Gleichung logarithmisch von der Konzentration c_i der potentialbestimmenden Ionen abhängt, muß dies wegen der anderen Proportionalitäten auch für die Grenzflächenkonzentration Γ_i bzw. ihre Änderung $\Delta \Gamma_i$ gelten.

Eine experimentelle Bestimmung von Γ_i verlangt also, daß mit einer hinreichend empfindlichen Methode die durch die Sorption aus dem Lösungsinnen verschundene Menge potentialbestimmender Ionen gemessen werden kann. Da der Sorptionsprozeß dieser Ionen wegen der Bedingung der Elektroneutralität für das gesamte System stets mit dem Verschwinden einer äquivalenten Menge von Gegenionen verbunden ist, gelingen Aussagen über potentialbestimmende Sorption auch dann, wenn unter Ausnutzung dieser Proportionalität die Konzentrationsänderungen des Gegenions in der Lösung bestimmt werden. Auf unser System bzw. Adsorbens $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Na}^+/\text{Anion}$ angewendet, würde das eine Konzentrationsbestimmung des Natriums bedeuten. Sie ist jedoch wegen der eventuell kleinen Effekte gegenüber den durch die Fällung hervorgerufenen NaX-Konzentrationen schwierig genau durchzuführen. Da jedoch um die Sorptionsplätze der Doppelschicht in zweiter Sphäre alle in der Lösung anwesenden Kationensorten konkurrieren und bekannt ist, daß vorzugsweise die Kationen angereichert werden, deren Oberfläche die größte Ladungsdichte besitzt, sollten zweiwertige Metallkationen das Na^+ von seinen Sorptionsplätzen verdrängen können. Hierbei wird nicht nur die Ladungsdichte eine Rolle spielen, sondern auch die Schwerlöslichkeit der Hydroxide zweiwertiger Metalle wird im Vergleich zu NaOH gravierend den Austauschprozeß bestimmen.

So beinhaltet also die logarithmische Abhängigkeit des Wertes c_{ad}^∞ des Indikatorions Mangan(II) von der OH^- -Konzentration der Lösung auch gleichzeitig, daß die Oberflächenkonzentration Γ_{OH^-} sich logarithmisch mit der OH^- -Konzentration der Lösung ändern muß:

$$\Delta \Gamma_{\text{OH}^-} = k \cdot \Delta \log c_{\text{OH}^-} \quad (73.2)$$

Ob ein oberer Grenzwert der spezifischen Sorption von OH^- existiert, kann jedoch mit dieser Methode nicht ermittelt werden, da nach den oben mitgeteilten Erfahrungen

ab einer bestimmten Relation c_{OH^-}/c_L d. h. Lösungs-pH und Adsorptivkonzentration auch eine $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -Bildung in Lösung stattfindet, deren Größe als ein Summand in die dann als Gesamt- c_{ad} -Wert zu bezeichnende und durch polarographische Messung bestimmte sorbierte Menge eingehen würde. Das Ausmaß der durch Fällung verschwundenen Mangan(II)-menge kann aber neben der durch Sorption gebundenen Mangankonzentration nicht einzeln bestimmt werden, so daß alle Aussagen fragwürdig wären, die auf diesen $c_{\text{ad}}^{\text{gesamt}}$ -Werten beruhen.

F.5.3. Sorption bei niedrigen pH-Werten

Die Ausführungen der Kapitel F.5.1. und F.5.2., die die Anwendbarkeit der Sorptionsisotherme nach Lange/Berger für den gewählten pH-Bereich (6,5 - 8,0) recht deutlich zeigen, müssen etwas relativiert werden, wenn man das Sorptionsverhalten bei niedrigen pH-Werten interpretieren will. Würde die lineare Abhängigkeit des Wertes der maximalen Sorption vom pH-Wert der Lösung auch für pH-Bereiche unter 6,5 voll zutreffen, ließe sich durch einfache Berechnung der pH-Wert ermitteln, bei dem die Sorption gegen Null geht. Das hieße aber, wenn man die spezifisch gebundenen OH^- -Ionen als aktive Sorptionszentren ansieht, daß durch sie kein Beitrag zur Sorption der Mangan(II)-Ionen mehr geleistet werden kann, da hier der „Sorptionsnullpunkt“ des Adsorbens für OH^- -Ionen erreicht ist. Berechnet man zu Vergleichszwecken dieses pH aus den Größen der Geradengleichung, so erhält man die Werte:

$$\text{pH}_0^{\text{P}} = 6,32; \quad \text{pH}_0^{\text{C}} = 6,22 \quad \text{und} \quad \text{pH}_0^{\text{S}} = 5,73$$

für die perchlorat- bzw. chlorid- bzw. sulfathaltigen $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ -Sorptionssysteme. Die Messungen der Abhängigkeit $c_{\text{ad}} = f(\text{pH})$ -Abbildung 9 ff.- zeigen jedoch deutlich, daß selbst bei kleinsten Adsorptivkonzentrationen schon unterhalb dieser Werte eine meßbare Sorption auftritt, ein absoluter „Ladungsnullpunkt“ also noch nicht vorliegt. Hier wird erneut deutlich, daß neben OH^- -Ionen auch Fremd-anionen als Sorptionszentren fungieren und ihre Wirkung auf das Sorptionsgeschehen besonders bei niedrigen pH-Werten nicht unterschätzt werden darf.

So sagt die Möglichkeit der Interpretation des Zusammenhanges $c_{\text{ad}}^{\infty} = f(\text{pH})$ nach Lange/Berger nur aus, daß oberhalb eines bestimmten pH-Wertes die Sorption haupt-

stächlich über spezifisch und potentialbestimmend sorbierte OH^- -Ionen erfolgt, die in einer Konkurrenzreaktion sorbierte Fremdanionen kontinuierlich verdrängen, wenn das Angebot an OH^- gesteigert wird. Bei konsequenter Weiterführung und der Annahme eines 1 : 1 Austausches des Anions gegen das Hydroxidion würde das bedeuten, daß auch eine lineare Abhängigkeit der Desorption des Anions vom $\log c_{\text{OH}^-}$ bestehen müßte. Hierüber ließen sich Informationen aber nur dann gewinnen, wenn ein völlig fremdelektrolytfreies Adsorbens $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zur Verfügung stünde, an dem man in erster Reaktion ein Fremdanion sorbieren und dessen Verhalten gegenüber nachträglich zugesetzten OH^- messend verfolgen könnte. Mit den von uns hergestellten Hydroxiden sind diese Phänomene jedoch nicht zu untersuchen, da bei der angewendeten Fällungsmethode die in der Lösung notwendig vorhandenen Anionen nicht nur oberflächlich am Adsorbens - d. h. durch OH^- verdrängbar -, sondern auch occludiert gebunden sein werden. Diese Tatsache erschwert Aussagemöglichkeiten und dokumentierte sich in unseren Messungen zur Anionensorption (Abbildung 6).

F.5.4. Maximale Sorption als Funktion der OH^- -Konzentration

Ein zusätzlicher Aspekt für die Interpretation ergibt sich, wenn man die Werte der maximalen Sorption gegen die Hydroxidionenkonzentration aufträgt (Abbildung 42).

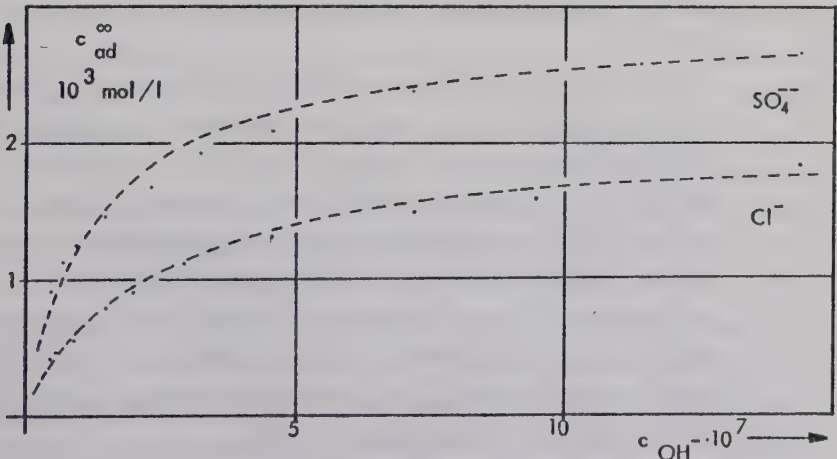


Abb. 42 Darstellung der Abhängigkeit der maximalen Sorption c_{ad}^{∞} von der OH^- -Konzentration im Cl^- - bzw. SO_4^{2-} -haltigen System

Die Kurvenzüge zeigen in chlorid- bzw. sulfathaltigem System einen für Sorptionsisothermen typischen Verlauf. Bei Annahme einer Sorption des Mn^{2+} über OH^- -Zentren im Verhältnis 1 : 2 wie Mn^{2+} zu OH^- darf man schließen, daß auch für die Sorption von Hydroxidionen ein ähnlicher mathematischer Zusammenhang zwischen der sorbierten OH^- -Menge und der Lösungskonzentration an Hydroxidionen existiert, wie er oben für die Sorption des Indikatorions Mn^{2+} angezeigt wurde. Wendet man Gleichung 65.2 entsprechend an, ergeben sich Wertepaare Q_L / c_{OH^-} , die einen linearen funktionalen Zusammenhang erkennen lassen. Aus den Größen der Geradengleichung kann man die für das Sorptionssystem charakteristischen Konstanten b_{OH^-} und c_{ad, OH^-}^∞ entnehmen und unter Anwendung der Gleichung 65.1 den Kurvenverlauf berechnen. Die Übereinstimmung mit den Ausgangswerten ist befriedigend (gestrichelte Kurven Abbildung 42), die Konstanten wurden berechnet zu

	ClO_4^-	Cl^-	SO_4^{--}
$10^3 c_{ad, OH^-}^\infty$	4,04	4,13	5,70
$10^7 b_{OH^-}$	2,72	2,33	1,25

Der Wert der maximalen Sorption liegt in einem Bereich, der in physikalisch-chemischer Hinsicht durchaus sinnvoll zu sein scheint. Die Größe der Austauschkonstanten legt die Vermutung nahe, daß die Sorption der OH^- -Ionen mit großer Geschwindigkeit erfolgt.

Die Tatsache, daß gleiche Wertepaare [$c_{ad}^\infty = f(pH)$ bzw. $c_{ad}^\infty = f(c_{OH^-})$] mit verschiedenen Interpretationsansätzen (nach Lange/Berger bzw. nach Langmuir) ähnlich gut beschreibbar sind, bedeutet keinen Widerspruch, sondern ist so zu verstehen, daß beide Auswertungsverfahren sich in ihrer Aussage ergänzen: einerseits wird durch die Anwendungsmöglichkeit der Sorptionsisotherme nach Lange/Berger deutlich, daß auch OH^- -Ionen analog dem Verhalten anderer Anionen an kristallinen Oberflächen - an der Oberfläche eines amorphen $Fe(OH)_3$ potentialbestimmend sorbiert werden. Andererseits kann man aus den Erläuterungen dieses Kapitels folgern, daß die Aufnahmekapazität der Hydroxidoberfläche für OH^- beschränkt und durch einen Maximalwert der Sorption charakterisiert ist.

Jedoch ist auch hier eine Verallgemeinerung nicht unproblematisch, denn es kann nicht erwartet werden, daß über den gesamten pH-Bereich die Annahme einer 1 : 2

Sorption von Mn^{2+} und OH^- zutrifft. Die Meßwerte $c_{\text{ad}, \text{Mn}^{2+}}^\infty$ enthalten vermutlich zumindest bei pH-Werten zwischen 5 und 6 einen nicht durch OH^- bewirkten Sorptionsbetrag, um den die ermittelten Werte korrigiert werden müßten. Dazu wäre die genaue Kenntnis eines der stöchiometrischen Indices des Adsorpts $\text{Mn}(\text{OH})_n (\text{An})_m$ notwendig, die aber aus unseren Messungen nicht zu erhalten sind. Auch die Bestimmung der Q_t -Werte bei verschiedenem pH führt hierbei nicht weiter, da sich die Messungen nur auf einen durch die Sorption des Mn^{2+} bedingten OH^- -Verbrauch beziehen. Die wirkliche Größe n mußte jedoch die Summe aus spezifisch sorbierten OH^- und dem Hydroxidionenverbrauch nach Zugabe des Mangan(II)-ions sein. Letztlich führt diese Erwägung auf das Grundproblem der Messung der spezifischen Sorption des OH^- an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zurück, das wiederum frei von Fremdelektrolyt zu sein hätte. Diese Bedingung erfüllen aber unsere Adsorbentien nicht.

F.6. Rechnerische Analyse der kinetischen Messungen

F.6.1. Reversible und irreversible Reaktionen

Die unter E.5. mitgeteilten Ergebnisse der Sorption von Mangan(II) als Funktion der Zeit einerseits und des pH-Wertes andererseits zeigen an, daß der Verbrauch des Adsorptivs anscheinend bis zu einem Gleichgewichtszustand führt, gegeben durch die Konzentrationen c_{ad} und c_L . Eine vollständige Abreaktion gemäß $c_{\text{ad}} = c_L^0$ (c_L^0 ist die Gesamtadsorptivkonzentration) findet in dem gewählten Mangan(II)-konzentrations- bzw. pH-Bereich nicht statt, wäre aber, den Gleichgewichtsmessungen $c_{\text{ad}} = f(\text{pH})$ entsprechend, bei höheren Konzentrationen an OH^- als $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l zu erwarten. Es liegt also eine Reaktion vor, deren Gesamtgeschwindigkeit nicht durch einen irreversibel in einer Richtung laufenden Vorgang bestimmt wird. Tatsächlich zeigt das System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ nach stattgehabtem Sorptionsverlauf eine - wenn auch eingeschränkte - Umkehrbarkeit. Erhöht man nämlich in einer Suspension, die bei definiertem pH-Wert ins Gleichgewicht gelangt ist, durch Säurezugabe die Wasserstoffionenkonzentration, so verringert sich c_{ad} zu Werten, die etwas größer sind im Vergleich zu denen, die bei gleichem (niedrigeren) pH-Wert

ursprünglich gemessen wurden. Das Kernproblem wird also die Auffindung von Zeitgesetzen d. h. mathematischen Beschreibungen der experimentell ermittelten Zusammenhänge zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der reagierenden Komponenten sein, die sowohl die Reversibilität als auch die Abhängigkeit vom pH-Wert berücksichtigen.

F.6.2. Empirische Zeitgesetze

Mathematische Ausdrücke für die gemessenen Kurvenverläufe $c_{ad} = f(t)$ lassen sich z. B. durch Reihenentwicklung finden, jedoch sagt eine derartige mathematische Beschreibung der Meßwerte in den meisten Fällen wenig über die Art des Reaktionsmechanismus etwas aus, der zur Sorption führt. Ähnliches gilt bei Anwendung empirischer Gleichungen. So haben Svoboda/Mudrova (24) für die alterungsbedingte Desorption von Mangan(II) aus $Fe(OH)_3$ eine Gesetzmäßigkeit gefunden,

$$\% \frac{Mn^{2+}}{ad} = \frac{k}{c_{Fe(OH)_3}} t^{-1/3} \quad (78.1)$$

die sich - mit positivem Exponenten geschrieben - auch auf unsere Messungen anwenden läßt. (Beispiel $Fe(OH)_3/Mn^{2+}$ in perchlorathaltiger Lösung bei pH 7,5). Die Auftragung $\%_{ad}$ über $t^{1/3}$ mußte eine Gerade ergeben. Abbildung 43 macht deutlich, daß sich zumindestens bis $t = 35$ Minuten die Meßwerte mit der modifizierten Gleichung beschreiben lassen. Danach bleibt c_{ad} hinter den durch die Kurve geforderten Werten zurück. Hier macht sich eine andere Gegebenheit bemerkbar, die aber ausreichend mit Hilfe der benutzten Gleichung nicht interpretiert werden kann, da keine Aussagen über den sie bedingenden Reaktionsmechanismus gemacht werden können.

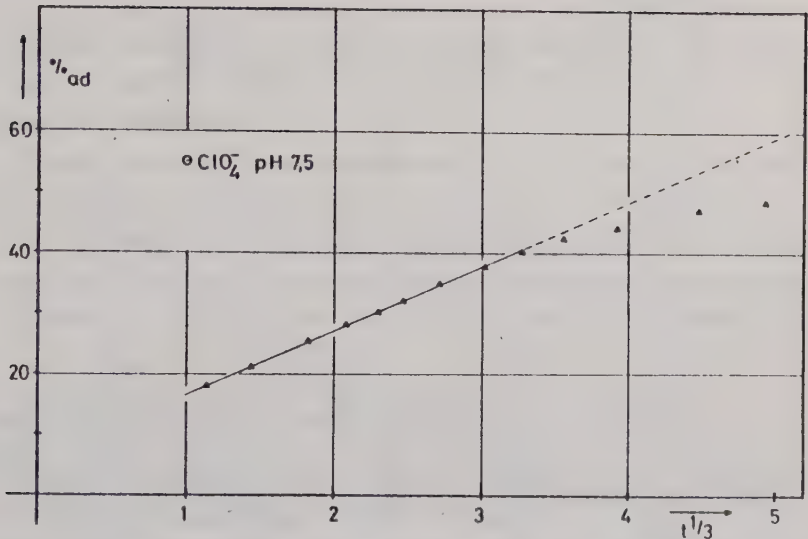


Abb. 43 Anwendung der empirischen Gleichung (78.1) nach Svoboda/Mudrova

Bei der Deutung kinetischer Messungen fanden Zeldovich und Roginski für die Sorption von CO an MnO_2 (41) und Elovich für die Reaktion von $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ an Ni (42) eine empirische Gleichung

$$\frac{dc_{\text{ad}}}{dt} = a \cdot e^{-\alpha \cdot c_{\text{ad}}} \quad (79.1)$$

mit den Größen a = Anfangsgeschwindigkeit der Sorption
 α = Wahrscheinlichkeit der erfolgreichen Vernichtung einer aktiven Stelle am Adsorbens

Die integrierte Form dieser Geschwindigkeitsgleichung lautet

$$c_{\text{ad}} = \frac{2,3}{\alpha} \log(t + t_0) - \frac{2,3}{\alpha} \log t_0 \quad \text{mit } t_0 = \frac{1}{a \cdot \alpha} \quad (79.2)$$

Mit genau gewähltem t_0 sollte die graphische Darstellung von c_{ad} als Funktion von $\log(t + t_0)$ eine Gerade mit dem Anstieg $2,3/\alpha$ ergeben. Daraus wird α berechenbar, das wiederum mit $t_0 = 1/a \cdot \alpha$ die Anfangsgeschwindigkeit a der Sorption für $c_{\text{ad}} = 0$ liefert. Benötigt wird ein empirischer Parameter t_0 , den man durch Versuch

findet (43).

Auf das gleiche Beispiel angewendet (s. o.) liegen mit $t_0 = 2,5$ die Meßpunkte bis $t = 45$ Minuten auf einer Geraden (Abbildung 44).

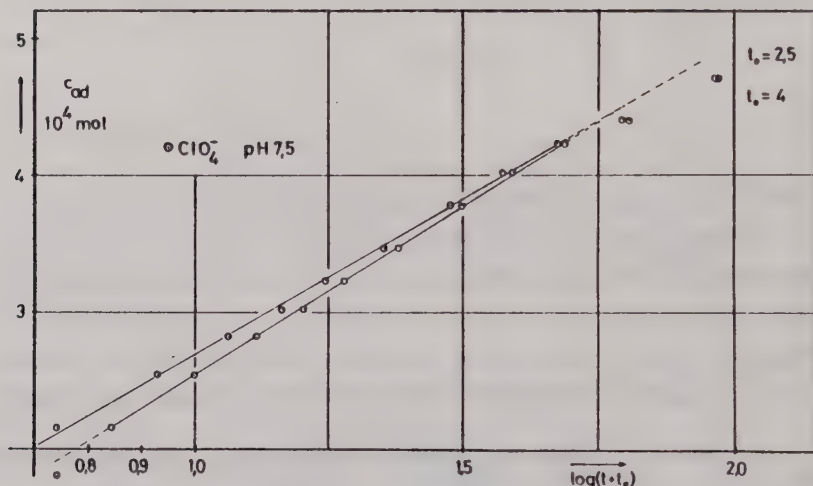


Abb. 44 Anwendung der empirischen Gleichung (79.2) nach Elovich

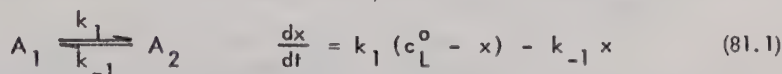
Rückrechnung auf die Punkte c_{ad}^t mit $t = 60, 90$ und 120 Minuten (es werden die Zeiten ermittelt, bei denen die gemessene Sorption erreicht ist) zeigt, daß oberhalb von 45 Minuten eine Verlangsamung der Reaktion eintritt. In dieser Hinsicht gleichen sich die Ergebnisse beider empirischer Gleichungen 78.1 bzw. 79.2 und weisen auf die Notwendigkeit hin, nach mathematischen Zusammenhängen zu suchen, die eine Rückreaktion nicht vernachlässigen.

F.6.3. Reversible Reaktion 1. Ordnung

Neben der Unmöglichkeit, mit den oben genannten Gleichungen den gesamten Kurvenverlauf zu beschreiben, stellt der empirische Charakter das Kriterium dar, weshalb diese Funktionen nicht zu weitergehender Interpretation der Meßwerte benutzt wurden. Hier fehlt die Möglichkeit, eine Deutung der Ergebnisse in Hinsicht auf den Reaktionsmechanismus und molekularen Ablauf durchzuführen. Es scheint angebrachter zu sein, Modellvorstellungen rechnerisch zu überprüfen, die bestimmte

Typen physikalisch-chemischer Reaktionen beinhalten. So darf unter der Tatsache der Interpretierbarkeit der Gleichgewichtsmessungen mit Hilfe der Langmuir-Isothermen, die durch kinetische Erwägungen ableitbar ist, ein Deutungsversuch auf dieser Basis nicht unterbleiben.

Allgemein gesehen geht die Ableitung von einer Reaktion 1. Ordnung ohne Anfangskonzentration des Reaktionsproduktes aus. Das Adsorptiv A_1 wird durch Bindung an einer Oberfläche in das Adsorpt A_2 umgewandelt, den Prozeß der Hin- und Rückreaktion beeinflusst bei fixierten äußeren Bedingungen die Größe der Geschwindigkeitskonstanten k_1 bzw. k_{-1} . Reaktionsgleichung und Geschwindigkeitsgesetz lauten:



mit x als Umsatzvariabler, die den Fortschrittsgrad der Reaktion charakterisiert und c_L^0 als der Adsorptivkonzentration vor der Sorption.

Umformulieren als lineare Gleichung, Trennung der Variablen und Integration ergibt

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left(\frac{k_1 \cdot c_L^0}{k_1 + k_{-1}} - x \right) \quad (81.2)$$

$$\ln \frac{k_1 \cdot c_L^0}{k_1 \cdot c_L^0 - (k_1 + k_{-1}) x} = (k_1 + k_{-1}) t \quad (81.3)$$

Aus der kinetischen Gleichgewichtsbedingung folgt

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad (81.4)$$

und damit wird 81.2

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_{gl}}{c_L^0 - x_{gl}} = K_c \quad (81.5)$$

(x_{gl} Gleichgewichtswert)

Daraus läßt sich ableiten

$$k_1 + k_{-1} = k_1 \left(1 + \frac{1}{K_c}\right) = k_{-1} (K_c + 1) \quad (82.1)$$

und mit x_{gl} schreiben

$$k_1 + k_{-1} = k_1 \frac{c_L^o}{x_{gl}} = k_{-1} \frac{c_L^o}{c_L^o - x_{gl}} \quad (82.2)$$

x_{gl} ergibt sich aus Gleichung 81.5 bzw. 82.2

$$x_{gl} = \frac{K_c c_L^o}{1 + K_c} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} c_L^o \quad (82.3)$$

Damit folgt aus Gleichung 81.3

$$\ln \frac{x_{gl}}{x_{gl} - x} = (k_1 + k_{-1}) t = \ln X \quad (82.4)$$

Durch Auftragen des $\ln X$ gegen die Zeit muß sich eine Gerade ergeben mit dem Anstieg $(k_1 + k_{-1})$, aus dem mit Gleichung 82.2 die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden können.

Die graphische Darstellung für ClO_4^- -haltige Lösungen bei pH 7,5 zeigt Abbildung 45, x_{gl} wurde aus dem nach 5 Stunden gemessenen Wert c_{ad}^{300} berechnet durch Differenzbildung mit der Adsorptivausgangskonzentration ($x_{gl} = c_L^o - c_{ad}^{300}$).

Es zeigt sich, daß die Meßwerte nur in einem zeitlichen Bereich zwischen 20 und 120 Minuten Gleichung 82.4 erfüllen und unterhalb von $t = 20$ Minuten von der Geraden abweichen. Zusätzlich wird offenbar, daß der Ursprungspunkt des Koordinatensystems nicht geschnitten würde. Das beinhaltet eine im Vergleich zu 82.4 andere Geradengleichung, der die Form

$$\ln X = k' + (k_1 + k_{-1}) t \quad (82.5)$$

zukommen mußte, die die Vermutung der Überlagerung zusätzlicher Effekte in der Anfangsphase der Reaktion nahelegt.

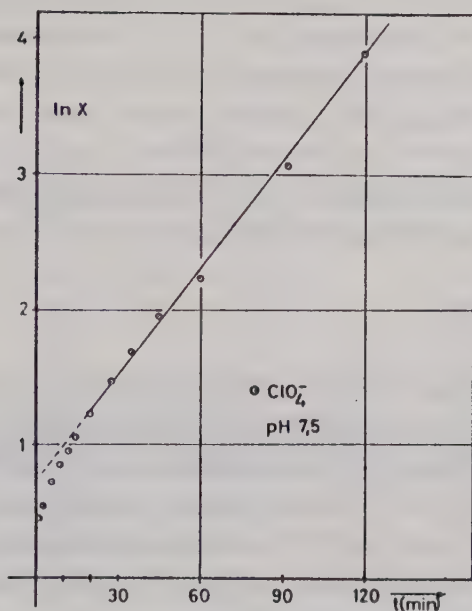


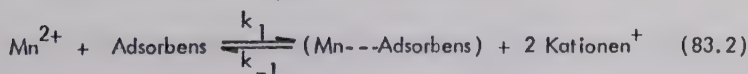
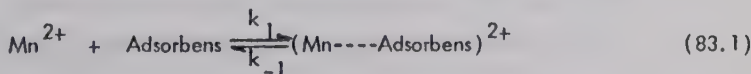
Abb. 45

Auswertung kinetischer Daten
unter Annahme einer reversiblen
Reaktion 1. Ordnung

Somit gelingt es nicht, mit Hilfe einer umkehrbaren Reaktion 1. Ordnung, die auch der Ableitung der Langmuir-Isothermen zu Grunde liegt, in kinetischer Hinsicht das Sorptionssystem $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ vollständig zu beschreiben, obwohl diese Isotherme sich für die Interpretation der Gleichgewichtsmessungen als durchaus geeignet erwiesen hat.

F.6.4. Reversible Reaktionen höherer Ordnung

Auch die Anwendung von Geschwindigkeitsgesetzen höherer Ordnung, die für die Reaktionsgleichungen

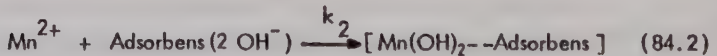
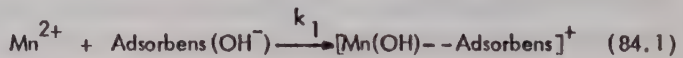


denkbar sind, führen zu keinem weitergehenden Erfolg. Reaktionspartner wäre in

diesem Fall das Adsorbens mit seinen (im Überschuß vorhandenen) aktiven Zentren, über die sich mit Hilfe der Erwägungen des Kapitels F.5.4. eine Aussage treffen ließe. Die in unseren kinetischen Messungen gefundene Mehrsorption bei Angebot höherer OH^- -Konzentration wird hierbei erklärbar dadurch, daß die Zahl der Sorptionsstellen auf Grund vermehrter OH^- -Bindung am Adsorbens vergrößert wird d. h. die „Konzentration“ des Reaktionspartners erhöht und damit das Gleichgewicht 83.1 bzw. 83.2 nach rechts zu Gunsten des Adsorbates verschoben wird.

F.6.5. Parallelreaktionen

In Kapitel C.1. wurde ausgeführt, daß bei höherer Hydroxidionenkonzentration die Bildung von basischen Teilchen $[\text{Mn OH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ oder auch $\text{Mn}(\text{OH})_2$ nicht ausgeschlossen werden kann. Besonders gilt das natürlich dann, wenn die Mn^{2+} -Ionen aus der Lösung durch die Phasengrenze an die Oberfläche des Adsorbens herantreten und hier -bedingt durch die Sorption von OH^- - andere Konzentrationsverhältnisse $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$ als in der Lösung selbst herrschen. Möglich wäre unter diesen Gegebenheiten die Sorption des Mangan(II) als Hydroxid und als basisches Teilchen gemäß



Der OH^- -Verbrauch während der Sorption (siehe F.4.) dient zur Aufrechterhaltung definierter OH^- -Verhältnisse in der Lösung und an der Hydroxidoberfläche. Der Q_t -Wert < 2 fände hierbei eine Deutungsmöglichkeit, da sich in einer Parallelreaktion ein OH^- -Verbrauch ergeben mußte, der durch die Relation $\text{Mn}(\text{OH})^+/\text{Mn}(\text{OH})_2$ bzw. das Verhältnis $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$ gegeben ist.

Reaktionspartner für das Mangan(II) wären auch hier die durch c_{ad}^∞ berechenbaren aktiven Zentren des Adsorbens. Das integrierte Zeitgesetz lautet für diesen Fall

$$\ln \frac{c_L}{c_{\text{ad}}'} = \ln \frac{c_L^0}{c_{\text{ad}}} + (c_L^0 - c_{\text{ad}}) (k_1 + k_2) t \quad (84.3)$$

mit den Größen

$$c_L^0 = \text{Ausgangskonzentration Mn}^{2+}$$

$$c_{ad} = \text{Ausgangskonzentration aktive Zentren}$$

$$c_L = \text{Lösungskonzentration Mn}^{2+}$$

$$c_{ad}' = \text{Restkonzentration der aktiven Zentren}$$

Bei Auftragen von $\ln c_L / c_{ad}'$ über t mußte sich eine Gerade ergeben, aus deren Anstieg ($k_1 + k_2$) bestimmt werden kann. Abbildung 46 zeigt das Ergebnis für das System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ bei pH 7,5.

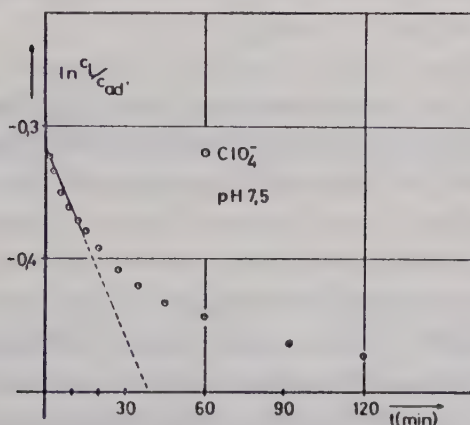


Abb. 46

Auswertung kinetischer Daten unter Annahme einer Parallelreaktion

Es ist unschwer erkennbar, daß mit Hilfe dieses Ansatzes keine Interpretationsmöglichkeit für unsere kinetischen Messungen gegeben ist. Sicherlich liegt das an der Nichtberücksichtigung einer eventuellen Rückreaktion. Nimmt man nämlich die Linearisierbarkeit für die ersten 5 Meßwerte (bis $t = 12$ Minuten) an, ergeben sich bei Rückrechnung auf c_L geringere Werte für die Mangan(II)-konzentration, als sie von uns gemessen wurden. Das würde eine erhöhte Sorption bedeuten, die aber im Fall einer möglichen Rückreaktion im Sinne einer Desorption nicht erreicht werden kann.

F.6.6. Folgereaktion mit reversiblen Schritten

Die Erwägungen des Kapitels F.4. legen die Annahme nahe, daß die Sorption des Mangan(II)-ions ein in mehreren Stufen ablaufender Prozeß ist. Seine Geschwindigkeit wird durch steigende Hydroxidionenkonzentration vergrößert. Dieser stufenweisen Bindung

des Mn^{2+} muß ein Austauschprozeß des Adsorptivs gegen Natriumionen vorgelagert sein, wenn die unter F.4. und F.5.2. diskutierten Sorptionsmodelle zutreffen. Ein Ansatz, der den gesamten Sorptionsvorgang beschreiben will, sollte also folgende Gegebenheiten berücksichtigen:

1. ein rein physikalisches Verteilungsgleichgewicht des Mangan(II) zwischen Lösung und Physisorptionsschicht,
2. eine Reaktion, die die Bindung des Mn^{2+} an die spezifisch sorbierten OH^- -Ionen beschreibt und
3. den festen Anbau des Mangan(II) an die Hydroxidoberfläche gegebenenfalls unter H^+ -Abspaltung bzw. weiterer OH^- -Aufnahme.

Für die Zeitabhängigkeit der Sorption von Blei- bzw. Actiniumionen an Bariumsulfat hat Ludwig Imre (44) ein derartiges mehrstufiges Sorptionsmodell durchgerechnet und diskutiert. In Anlehnung daran lauten die Teilschritte für unser System:

Zunächst wird das hydratisierte Adsorptiv Mn^{2+} aus der Lösung in eine Physisorptionsschicht übergehen. Bei diesem Vorgang kommen vor allem reine Ioneneigenschaften und dabei besonders Ionengröße und Wertigkeit zur Geltung. Da man annehmen muß, daß in der vom Lösungsinnen her gesehen 1. Schicht zur Ladungskompensation spezifisch adsorbierter Ionen Na^+ angelagert wurde, kommt es auf Grund größerer Ladungsdichte zu einer Verdrängung dieser sekundär sorbierten Ionen durch Mangan(II). Die Einstellung des Gleichgewichtes wird recht schnell erfolgen, der rasche Reaktionsablauf in den ersten Sekunden macht dies deutlich. Die Konzentration des Adsorptivs in der Physisorptionsschicht $[c_1(o)]$ ist der Ionenkonzentration c_L in der Lösung proportional:

$$c_1(o) = a \cdot c_L \quad (86.1)$$

Der Verteilungskoeffizient a ist abhängig von der Oberflächenentwicklung des Adsorbens und nimmt bei sonst gleichen Bedingungen mit der Ionenwertigkeit des Adsorptivs zu.

Die Verweilzeit des Mangan(II) in der Physisorptionsschicht wird abhängen von dem Bestreben, mit den spezifisch sorbierten Ionen, die am Hydroxid chemisch gebunden sind, eine stärkere Bindung einzugehen. Eine weitere Annäherung an das Adsorbens wird die Folge sein. Imre spricht davon, daß die sorbierten Ionen tiefer in die

Grenzschicht eindringen bis zu einer „kritischen Entfernung“, die dadurch charakterisiert ist, daß von hier aus der eigentliche Anbau des Ions mit „unendlich“ großer Geschwindigkeit erfolgt. Die Konzentration der in der kritischen Entfernung befindlichen Ionen soll $c_{2(o)}$ sein, die an der Adsorbensoberfläche sich einstellende Konzentration $c_{3(o)}$.

Die Zeitgesetze für diese Reaktionen lauten unter Berücksichtigung der Möglichkeit einer Rückreaktion:

$$\frac{dc_{2(o)}}{dt} = k_1 \cdot c_{1(o)} - (k_{-1} - k_2) \cdot c_{2(o)} \quad (87.1)$$

$$\frac{dc_{3(o)}}{dt} = k_2 \cdot c_{2(o)} - k_{-2} \cdot c_{3(o)} \quad (87.2)$$

Hierbei sind k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten für die Annäherung und Bindung, k_{-1} und k_{-2} gelten für die „Rücklösung“ der Ionen aus den entsprechenden Zuständen.

Imre erhält so ein System von zwei Differentialgleichungen, deren allgemeine Lösung durch Integration gegeben wird zu

$$c_{2(o)} = C_1 \cdot e^{-a_1 t} - C_2 \cdot e^{-a_2 t} - C_3 \quad (87.3)$$

$$c_{3(o)} = C'_1 \cdot e^{-a_1 t} - C'_2 \cdot e^{-a_2 t} - C'_3 \quad (87.4)$$

Darin sind $a_{1,2}$ bzw. $C_{1,2}$ konstante Größen, die aus a und k_1 hervorgehen:

$$a_{1,2} = 1/2 \left[\frac{a}{1+a} k_1 + k_2 + k_{-1} + k_{-2} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{1+a} k_1 + k_2 + k_{-1} + k_{-2} \right)^2 - \frac{4}{1-a} k_1 k_2} \right] \quad (87.5)$$

Unter Berücksichtigung, daß die Adsorptivausgangskonzentration

$$c_L^0 = c_L + c_{1(o)} + c_{2(o)} + c_{3(o)} = (1+a) c_L + c_{2(o)} + c_{3(o)} \quad (87.6)$$

die Summe der r an den verschiedenen Orten der Phasengrenze Lösung-Hydroxidoberfläche anzutreffenden Konzentrationen ist, erhält man die Gesamtgleichung mit den neuen Konstanten A_i

$$c_L = A_1 \cdot e^{-a_1 t} + A_2 \cdot e^{-a_2 t} + A_3 \quad (88.1)$$

Für $t \rightarrow \infty$ folgt $c_L \rightarrow A_3$, so daß man schreiben kann

$$c_L - c_L^\infty = A_1 \cdot e^{-a_1 t} + A_2 \cdot e^{-a_2 t} \quad (88.2)$$

In dieser Gleichung entfällt, wenn 87.1 einen stationären Zustand erreicht hat, das zweite Glied, so daß sich die vereinfachte Beziehung ergibt

$$c_L - c_L^\infty = A_1 \cdot e^{-a_1 t} \quad (88.3)$$

Gleichung 88.3 deutet die Überprüfung der Anwendbarkeit dieser Modellvorstellungen auf die Meßwerte an: wird der $\ln(c_L - c_L^\infty)$ gegen die Zeit aufgetragen, müßte bei Gültigkeit von 88.3 eine Gerade zu erhalten sein mit den Konstanten A_1 und a_1

$$\ln(c_L - c_L^\infty) = \ln A_1 - a_1 t \quad (88.4)$$

Diese Konstanten ermöglichen eine Anwendung der Gesamtgleichung 88.2 gemäß

$$\ln(c_L - c_L^\infty - A_1 \cdot e^{-a_1 t}) = \ln A_2 - a_2 t \quad (88.5)$$

und damit die Berechnung aller Konstanten $A_{1,2}$ und $a_{1,2}$.

Abbildung 47 zeigt, auf die Sorptions-Zeit-Kurve im System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ bei pH 7,5 angewendet, die sich für die Gleichungen 88.4 und 88.5 ergebenden zwei Geraden.

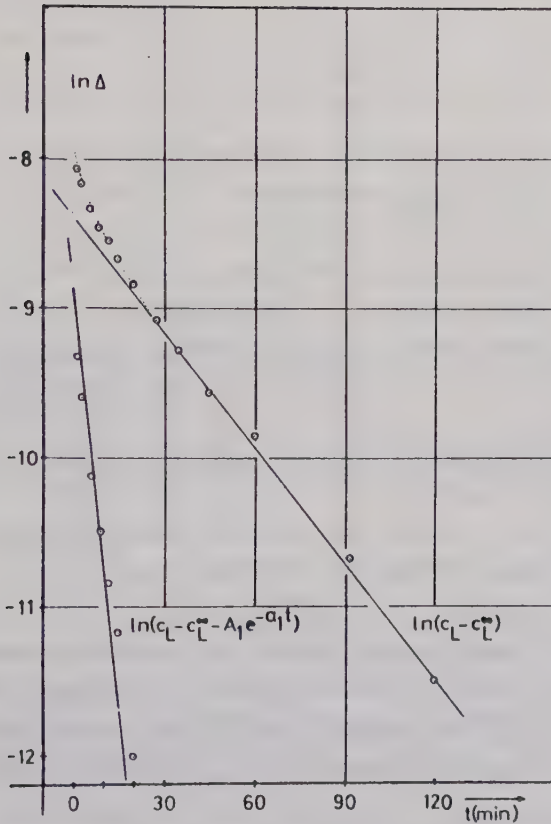


Abb. 47
Auswertung kinetischer Daten
unter Annahme einer Folgere-
aktion mit reversiblen Schritten

Die Ermittlung der Konstantenpaare $a_{1,2}$ und $A_{1,2}$ als Anstieg der Geraden bzw. Schnittpunkt mit der Ordinatenachse erfolgte wegen der erforderlichen Genauigkeit durch Ausgleichsrechnung. Es wurden ermittelt:

$$\begin{aligned} A_1 &= 2,326 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} & A_2 &= 1,567 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \\ a_1 &= 2,578 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} & a_2 &= 1,547 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Die Rückrechnung mit Hilfe dieser Konstanten - Einsetzen in Gleichung 88.2 - lieferte die in Abbildung 48 gestrichelt gezeichnete Kurve, die an die Meßwerte (Kreise) der kinetischen Untersuchungen bis auf den Bereich zwischen 0 und 5 Minuten sehr gut angepaßt ist. In diesem Zeitintervall machen sich immer wieder die

Einstellungenauigkeiten des pH-Wertes, vielleicht auch Lösungsinhomogenitäten beim Mischvorgang Adsorbens/Adsorptiv deutlich.

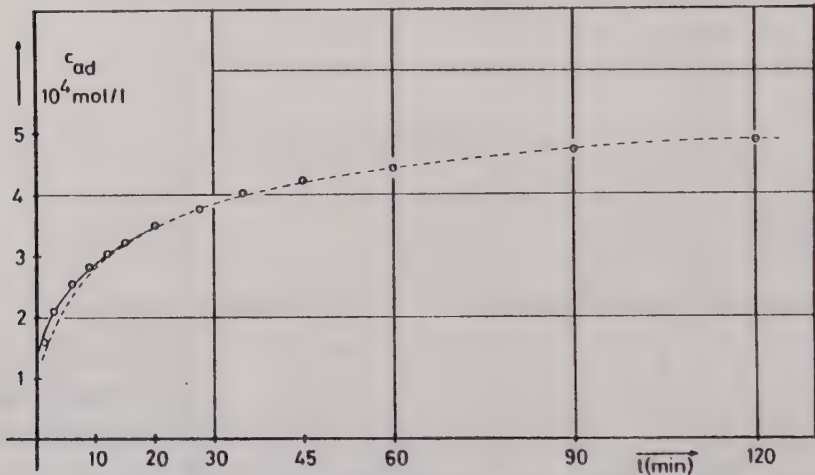


Abb. 48 Berechnete (---) und durch Messung (Kreise) gefundene Sorptions-Zeit-Kurven im System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ClO}_4^-$ bei pH 7,5

Man kann es aber als bewiesen ansehen, daß die sich in der Rechnung ausdrückende Modellvorstellung die Sorption von Mangan(II)-ionen an Eisen(III)-hydroxid richtig beschreibt: nach ca. 20 Minuten gelangt die Reaktion in der zweiten Sorptionsschicht ins Gleichgewicht, der endgültige Anbau des Mn^{2+} dauert hingegen mehr als zwei Stunden.

Abschließend bleibt jedoch zu prüfen, ob über die mathematische Beschreibbarkeit hinaus sich für die einzelnen Reaktionsschritte die Konstanten berechnen lassen und ob ihre pH-Abhängigkeit in physikalisch-chemischer Hinsicht sinnvolle Tendenzen aufweist. Erst dann zeigt sich die volle Anwendbarkeit auf das System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$, bei dem ja, im Unterschied zu Imres Messungen, ein amorphes Adsorbens benutzt wurde.

1. Verteilungskonstante α : Aus Gleichung 86.1 ergibt sich α zu

$$\alpha = \frac{c_1(o)}{c_L} \quad (90.1)$$

und, da zu diesem Zeitpunkt $c_{2(o)}$ und $c_{3(o)}$ noch Null sind, folgt aus den Gleichungen 87.6 bis 88.2

$$\alpha = \frac{c_L^0 - (A_1 + A_2 + c_L^\infty)}{A_1 + A_2 + c_L^\infty} \quad (91.1)$$

Zur Auswertung wurden die bei verschiedenen pH_{stat} -Werten gemessenen $c_L = f(t)$ -Kurven nach den oben abgehandelten Prinzipien linearisiert und die Konstantenpaare $A_{1,2}$ und $a_{1,2}$ mit Ausgleichsrechnung genau bestimmt.

2. Die Geschwindigkeitskonstanten, die in a_1 und a_2 enthalten sind, lassen sich nach Umformung der Gleichung 87.5 einzeln berechnen (45). Dazu muß berücksichtigt werden, daß im Gleichgewichtszustand ($dc/dt = 0$) sich aus Gleichung 87.1 bzw. 87.2 ergibt

$$\left(\frac{c_{1(o)}}{c_{2(o)}^\infty}\right) = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \quad \text{und} \quad \left(\frac{c_{2(o)}}{c_{3(o)}^\infty}\right) = \frac{k_{-2}}{k_2} \quad (91.2)$$

$$(91.3)$$

Damit folgt

$$a_1 + a_2 = \left[\frac{\alpha}{1 + \alpha} \left(\frac{c_{1(o)}}{c_{2(o)}^\infty} \right) \right] k_1 + \left(\frac{c_{2(o)}}{c_{3(o)}^\infty} \right) k_2 \quad (91.4)$$

$$(a_1 - a_2)^2 = \left(\left[\frac{\alpha}{1 + \alpha} + \left(\frac{c_{1(o)}}{c_{2(o)}^\infty} \right) \right] k_1 - \left(\frac{c_{2(o)}}{c_{3(o)}^\infty} \right) k_2 \right)^2 - \frac{4\alpha}{1 + \alpha} k_1 k_2 \quad (91.5)$$

Daraus erhält man durch Auflösen nach k_1 bzw. k_2 die etwas unhandlichen Ausdrücke

$$k_1 = \frac{a_1 + a_2 - \left(\frac{c_{2(o)}}{c_{3(o)}^\infty} \right) k_2}{D} \quad (91.6)$$

$$k_2 = \frac{4a_1DE + 4a_2DE + Fa_1 + Fa_2}{8DE^2 + 2FE} \pm \sqrt{\frac{16D^2E^2(a_1 - a_2)^2 + 8DEF(a_1^2 + a_2^2) + F^2(a_1 + a_2)^2}{(8DE^2 + 2FE)^2}} \quad (91.7)$$

$$\text{mit } D = \frac{\alpha}{1 + \alpha} + \left(\frac{c_{1(o)}}{c_{2(o)}^\infty} \right), \quad E = \left(\frac{c_{2(o)}}{c_{3(o)}^\infty} \right), \quad F = \frac{4\alpha}{1 + \alpha}$$

Zur Auswertung nach 91.6 und 91.7 ist die Kenntnis der Ausdrücke $c_{1(o)}$, $c_{2(o)}$ und $c_{3(o)}$ notwendig. Man erhält sie ähnlich dem Austauschkoefizienten a , der aus der Annahme $t = 0$ berechenbar wurde, durch den Ansatz, daß für die 2. und auch 3. Schicht die Gleichgewichtseinstellung in unendlich kleiner Zeit erfolgt. Obwohl in praxi die Verhältnisse anders sind, soll an Hand der Ergebnisse geprüft werden, ob die so ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten einer physikalisch-chemischen Wirklichkeit entsprechen.

Würde also auch das Gleichgewicht in der zweiten Stufe schon in der Zeit $t = 0$ erreicht, erhielte man eine Exponentialfunktion mit nur einem Glied für die Beschreibung des zeitlichen Ablaufs ($c_L'' - c_L^\infty$), nämlich $A_2 \cdot e^{-a_2 t}$ (hochgestellter Index bedeutet Bezug auf 2. Schicht), so daß auch gilt

$$c_L'' = A_2 + c_L^\infty \quad (92.1)$$

Mit der Aussage der Verteilung der Ursprungskonzentration c_L^0 in der Lösung und den verschiedenen Schichten

$$c_L^0 = c_L'' + c_{1(o)} + c_{2(o)} \quad \text{folgt} \quad c_{2(o)} = c_L^0 - c_{1(o)} - c_L'' \quad \text{und} \\ c_{2(o)} = c_L^0 - c_{1(o)} - A_2 - c_L^\infty \quad (92.2)$$

Die Größe $c_{3(o)}$ ergibt sich unter gleichen Erwägungen aus

$$c_L''' = c_L^\infty \quad \text{und} \quad c_L^0 = c_L''' + c_{1(o)} + c_{2(o)} + c_{3(o)} \quad \text{zu} \\ c_{3(o)} = c_L^0 - c_{1(o)} - c_{2(o)} - c_L^\infty \quad (92.3)$$

Jetzt können mit Hilfe der Gleichungen 91.1, 91.2, 91.3, 91.6 und 91.7 alle fünf das System beschreibende Konstanten für die bei verschiedenen pH-Werten gemessenen Sorptions-Zeit-Kurven berechnet werden. Die Ergebnisse für die Systeme $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ bzw. $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ zeigen die Tabellen.

$\text{Fe(OH)}_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Cl}^-$					
pH	α	$k_1 \cdot 10^2$ min^{-1}	$k_2 \cdot 10^2$ min^{-1}	$k_{-1} \cdot 10^2$ min^{-1}	$k_{-2} \cdot 10^2$ min^{-1}
7,0	0,13	9,40	2,25	11,46	1,061
7,12	0,16	10,19	1,26	11,06	2,21
7,5	0,24	7,33	3,14	8,46	2,23
7,82	0,37	7,83	3,14	10,37	2,19
8,0	0,33	7,99	5,93	8,76	2,07
$\text{Fe(OH)}_3/\text{Mn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ClO}_4^-$					
7,0	0,12	9,08	1,04	9,75	2,39
7,14	0,11	10,45	1,29	7,82	1,80
7,5	0,12	15,80	1,51	5,54	2,23
7,82	0,13	16,06	3,27	3,86	2,08
8,0	0,22	25,02	1,69	1,60	1,18

Die einzelnen Werte sind in der Tendenz nicht immer eindeutig, jedoch ergibt sich insgesamt gesehen folgendes Bild:

Der Wert des Verteilungskoeffizienten α steigt mit zunehmendem pH-Wert und ist in chloridhaltiger Lösung durchschnittlich größer als in perchlorathaltigen Lösungen. Für das Sulfatsystem, das wegen zu schneller Abreaktion in den ersten Minuten einer kinetischen Analyse schwer zugänglich ist, zeigt eine orientierende Auswertung bei pH 7,5 für α , daß der Wert 0,82 deutlich über der sich für die beiden anderen Systeme ergebenden Größe liegt (0,12 in ClO_4^- bzw. 0,24 in Cl^- -Lösung). Hier machen sich anscheinend Unterschiede in der Oberflächenentwicklung der betrachteten Adsorbentien deutlich, denn α vergrößert sich unter sonst gleichen Bedingungen mit steigendem Dispersitätsgrad (44). Es ergibt sich hier ein Ansatzpunkt für die Erklärung der verschieden starken Sorption des Mangan(II)-ions an Hydroxiden, die aus der primären Sorption von Anionen allein nicht deutbar ist.

So lieferten ja auch qualitative Unterschiede (Farbe, Sedimentationsgeschwindigkeit) Hinweise auf ungleiche Teilchengröße bei den sonst unter gleichen Bedingungen gefällten Hydroxiden. Gestützt werden diese Aussagen durch Untersuchungen von Tschaly, der durch Messungen der Benetzungswärme von Hydroxiden, die aus sulfat- bzw. chloridhaltigen Lösungen hergestellt waren, zu dem Schluß kommt, daß der Dispersitätsgrad von in der Fällungslösung anwesenden Anionen abhängt und in Richtung auf $\text{Fe}(\text{OH})_3^s$ zunimmt (46).

Man kann unter diesen Aspekten zusammenfassend feststellen, daß die Oberflächenentwicklung bei Hydroxiden gravierend abhängt von der Menge und der Wertigkeit der sorbierten Anionen. Bringt man - den Messungen der c_{ad}^∞ folgend - die drei Anionen bzw. ihre Wirkungen in eine Reihe, deutet die unterschiedliche Sorbierbarkeit des Indikatorions Mangan(II) eine geringe Oberflächenentwicklung bei aus perchlorathaltigen Lösungen gefällten Eisen(III)-hydroxiden gegenüber den Hydroxiden an, die das zweiwertige Sulfation im Elektrolyten enthielten. Chloridionen wirken, den c_{ad}^∞ - und α -Werten entsprechend, gering dispersitätserhöhender im Vergleich zum weniger sorbierten ClO_4^- .

Gleichlaufend mit diesen Tendenzen ist - orientiert an der Oberflächengröße - die unterschiedliche Fähigkeit der Hydroxide, OH^- -Ionen spezifisch zu sorbieren. Große Oberflächenentwicklung bedeutet ja geringere Nachbarschaftswirkungen und daraus folgend eine vermehrte Sorbierbarkeit des OH^- , die sich wiederum an den gesteigerten c_{ad}^∞ -Werten in SO_4^{--} -haltigen Lösungen in Bezug auf Mn^{2+} kundtut.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktionen k_1 bzw. k_{-1} zwischen den einzelnen Schichten zeigen bis auf einige Ausnahmen Abhängigkeiten vom pH-Wert, wie sie schon bei der Interpretation der Gleichgewichtsmessungen (F.5.) erwartet wurden:

k_1 und k_2 nehmen mit steigender OH^- -Konzentration zu, während die Rückreaktion bei wachsendem pH erschwert wird, gleichbedeutend mit einer Verringerung der Konstanten k_{-1} und k_{-2} .

Aus allem kann gefolgert werden, daß das diskutierte Modell einer Sorption - bestehend aus einem vorgelagerten Gleichgewicht und zwei nachfolgenden Schritten der Anlagerung des Adsorptivs Mn^{2+} an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - für Suspensionen, die zusätzlich

1 : 1-wertige Elektrolyte enthalten, gut anwendbar ist. Die vorliegenden kinetischen

Messungen lassen aber eine mehr als qualitative Interpretation für Systeme, die zweiwertige Anionen (SO_4^{--}) enthalten, nicht zu. Selbst bei Wahl einer schnelleren Bestimmungsmethode für $c_{\text{ad}} = f(t)$ bleibt fraglich, ob hierbei die durch den Adsorptivzusatz in den ersten Sekunden auftretenden pH-Änderungen eine genaue Messung und Verfolgung der Sorptions-Zeit-Kurve überhaupt möglich machen.

G. Zusammenfassung

Text - Seite

Die vorliegende Arbeit enthält Untersuchungen über das Sorptionsverhalten der Mangan(II)-Ionen an amorphen Eisen(III)-hydroxiden. Sie wurden durch Fällung von Fe^{3+} mit NaOH aus NaClO_4^- , NaCl - bzw. Na_2SO_4 -haltigen Lösungen hergestellt.

- 10 -

Die Messungen verfolgten drei Ziele:

1. Aufklärung der Abhängigkeit der Sorption von der Relation $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ einerseits und Untersuchung der Funktion $c_{\text{ad}} = f(\text{pH})$ bei konstantem $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}$ -Verhältnis andererseits.
2. Untersuchung der Sorptionskinetik und
3. des Einflusses sorbierter Anionen auf den Sorptionsvorgang.

- 32 -

- 43 -

Die Ergebnisse zeigen, daß die Sorption mit steigendem pH-Wert größer wird, die relative Sorption bei konstantem pH und zunehmendem Mn^{2+} -Angebot jedoch abfällt. Die Aussagen gelten allgemein für die aus ClO_4^- , Cl^- und SO_4^{2-} -Lösungen hergestellten drei Hydroxide. Sie unterscheiden sich bei sonst gleichen Bedingungen in ihrem Sorptionsvermögen voneinander: es ist am geringsten bei ClO_4^- - und weitaus am größten bei SO_4^{2-} -haltigen Lösungen.

Den Funktionen $c_{\text{ad}} = f(\text{pH})$ kann man bei gleich gewähltem pH jeweils Wertekombinationen c_L/c_{ad} entnehmen und zur Konstruktion von Sorptionsisothermen des Langmuir-Typs benutzen. Sie lassen sich bis zum Fe/Mn-Verhältnis 100 : 30 entsprechend der umgeformten Langmuir-Gleichung

- 64 -

$$\frac{c_L}{c_{\text{ad}}} = \frac{b}{c_{\text{ad}}^{\infty}} + \frac{1}{c_{\text{ad}}^{\infty}} c_L$$

linearisieren. Die daraus ermittelten Konstanten c_{ad}^{∞} und b zeigen pH-Abhängigkeit: die maximal sorbierbare Menge Mangan(II) wächst in allen Systemen linear mit dem log der OH^- -Konzentration, b verringert sich mit steigendem pH. Das ist ein Hinweis, daß bei kine-

- 66 -

tischen Untersuchungen mit pH-abhängigen Geschwindigkeitskonstanten gerechnet werden muß.

Der logarithmische Zusammenhang zwischen c_{OH^-} und c_{ad}^{∞} entspricht der von Lange und Berger abgeleiteten Sorptionsisotherme für spezifisch sorbierte und potentialbestimmende Ionen.

- 70 -

Der Gesamtvorgang läßt sich somit modellhaft interpretieren: An der Hydroxidoberfläche werden OH^- -Ionen und in einem geringen Umfang auch andere Ionen spezifisch adsorbiert, während in einer zweiten Sphäre Kationen zur Herstellung der Elektroneutralität angereichert werden.

Bei Annahme eines Sorptionsverhältnisses Mn^{2+}/OH^- wie 1 : 2 läßt sich die Adsorption der OH^- -Ionen auch mit Hilfe einer Langmuir-Isotherme beschreiben. Damit ergibt sich gleichzeitig ein oberer Grenzwert für die Sorption von Hydroxidionen.

- 75 -

Die kinetischen Messungen bewiesen eine Abhängigkeit des zur Zeit t gemessenen Sorptionswertes c_{ad}^t vom pH und der Temperatur der Suspension - in beiden Fällen wächst bei Vergrößerung der Parameter die sorbierte Menge. Es zeigte sich weiter, daß sich das System $Fe(OH)_3/Mn^{2+}/Na^+/SO_4^{--}$ wegen zu schnellen Erreichens des Gleichgewichtszustandes mit unserer Meßmethode nicht untersuchen läßt.

-48 -

Die Deutung der sorptionskinetischen Messungen wurde versucht mit Hilfe

empirischer Gleichungen nach Svoboda/Mudrova und Elovich,

- 78 -

Zeitgesetzen, die für reversible Reaktionen zwischen Adsorbens, Adsorptiv und Adsorbat gelten und

- 80 -

der Annahme einer Parallelreaktion des Mangan(II) zu $Mn(OH)^+$ und $Mn(OH)_2$ am Hydroxid.

- 84 -

Die Ergebnisse der Rechnungen beschreiben die Messungen meist nur in einem Teilbereich der Gesamtreaktion.

Erst die Annahme eines mehrstufigen Reaktionsmechanismus mit vorgelagertem Gleichgewicht gemäß einem von L. Imre vorgeschlagenen Modell bringt eine befriedigende Interpretationsmöglichkeit. Die Gesamtgleichung

- 85 -

$$c_L - c_L^\infty = A_1 \cdot e^{-a_1 t} + A_2 \cdot e^{-a_2 t}$$

ergibt nach Ermittlung der Konstantenpaare A_i ; a_i theoretische Sorptions-Zeit-Kurven, die die Meßwerte sehr gut beschreiben und folgende Modellvorstellung für die Sorption des Mangan(II)-ions an Eisen(III)-hydroxiden nahelegen:

- 90 -

1. In einem vorgelagerten Gleichgewicht werden Mn^{2+} -ionen gegen Na^+ in einer Physisorptionsschicht ausgetauscht. Die für diesen Vorgang charakteristische Konstante a ist in ihrer Größe vom pH-Wert der Reaktionslösung und dem zusätzlich anwesenden Fremdanion abhängig. Sie ermöglicht eine Deutung der unterschiedlichen Sorptionskapazität der drei untersuchten Hydroxide als Folge einer sich in der Reihe Perchlorat, Chlorid und Sulfat steigender Oberflächenentwicklung.

- 91 -

2. Geschwindigkeitsbestimmend für die Sorption sind zwei sich dem Austauschgleichgewicht anschließende Reaktionen 1. Ordnung. Sie führen nach ca. 20 bzw. mehr als 120 Minuten zum Gleichgewichtszustand. Die rechnerisch ermittelten Gleichgewichtskonstanten k_i sind wie a pH-abhängig, steigen für die Hinreaktion mit sich erhöhender Hydroxidionenkonzentration und werden kleiner für die Rückreaktion, wenn der pH-Wert sich vergrößert.

- 93 -

H. Literaturverzeichnis

- 1 L. Friedemann, Diplomarbeit FU Berlin 1970
- 2 J. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. 38 (1916) 2221
- 3 J. Simon et al., Fresenius Z. Anal. Chemie 268(3) (1974) 185
- 4 W. Thiele, Dissertation FU Berlin 1971
- 5 W. Feitknecht, K. Michaelis, Helv. chem. acta 45 (1962) 212
- 6 W. Feitknecht, Helv. chem. acta 56(8) (1973) 2847
- 7 T. V. Arden, J. chem. Soc. (London) 1 (1951) 350
- 8 R. Fricke, G. F. Hüttig, Hydroxide und Oxyhydrate, Leipzig 1937
- 9 G. Makovskaja, Russ. J. Inorg. Chem. 19(3) (1974) 317
- 10 C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. 8 (1954) 1502
- 11 J. Epstein, J. Amer. chem. Soc. 80 (1958) 3596
- 12 W. Feitknecht, P. Schindler, Pure Appl. Chem. 6 (1963) 167
- 13 F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anor. Chem. 3. Aufl. Weinheim 1974
- 14 F. Tödt, K. Stoklassa, Z. Elektrochemie 58 (1954) 359
- 15 W. Schulze, Z. f. analyt. Chemie 241 (1968) 207
- 16 Monographien Polarographie
J. Heyrovski, Grundlagen der Polarographie, Berlin 1965
J. M. Kolthoff, Polarography, New York 1952
M. v. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin 1960
- 17 R. Neeb, Inverse Polarographie, Berlin 1969
- 18 M. Völz, Dissertation FU Berlin 1972
- 19 K. Fox et al., J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 1779
- 20 S. S. Savodnov, Chem. Abstr. 63 (1965) 2437
- 21 I. Muraki, Y. Okajima, Chem. Abstr. 57 (1962) 8343
- 22 A. M. Azzam, J. Radioanal. Chem. 2 (1969) 255
- 23 A. L. Mackay, Min. Mag. 32 (1960) 545
- 24 K. Svoboda, B. Mudrova, Radiochem. acta 7(1) (1967) 57
- 25 R. R. Limbach, Dissertation FU Berlin 1971
- 26 H. Wendt, H. Strehlow, Z. f. Elektrochemie 64 (1971) 131
- 27 R. Milburn, W. Vosburgh, J. Amer. chem. Soc. 77 (1955) 1352

- 28 S. Hietanen, L. G. Sillen, *Acta chem. scand.* 8 (1954) 1607
- 29 B. Hedström, *Arkiv Kem.* 6 (1953) 1
- 30 G. Jander, A. Winkel, *Z. phys. Chem. (A)*, 149 (1930) 120
- 31 G. Biederman, P. Schindler, *Acta chem. scand.* 11 (1957) 731
- 32 F. Alexits, G. Fenyő, *Mathematik für Chemiker*, Leipzig 1962
- 33 G. Lengweiler, W. Feitknecht, *Helv. chem. acta* 44 (1961) 796
- 34 O. Stern, *Z. Elektrochemie* 30 (1924) 508
- 35 D. C. Graham, *Chem. Rev.* 41 (1947) 441
- 36 M. A. V. Devanathan, *Chem. Rev.* 65 (1965) 635
- 37 E. Lange, R. Berger, *Z. Elektrochemie* 36 (1930) 171
- 38 A. Kellermann, E. Lange, *Kolloid-Z.* 88 (1939) 341
- 39 A. L. S. Bär, H. J. Tendeloo, *Kolloid Beihefte* 44 (1936) 97
- 40 J. Simon, *Habilitationsschrift FU Berlin*
- 41 J. Zeldovich, S. Roginski, *Acta physicochim* 1 (1934) 449
1 (1934) 554
- 42 S. J. Elovich, *Jhur. fiz. Khim.* 13 (1939) 1761
- 43 A. Taylor, N. Thon, *J. Amer. chem. Soc.* 74 (1952) 4169
- 44 L. Imre, *Z. phys. Chem. (A)*, 153 (1931) 262
- 45 L. Imre, *Z. phys. Chem. (A)*, 164 (1933) 327
- 46 W. P. Tschaly, *Kolloid-J. (UdSSR)* 26 (1964) 263

I. Meßwerte

Da die meisten Meßwerte dieser Arbeit mit Hilfe polarographischer Untersuchungsmethoden gewonnen wurden, sind sich bei den einzelnen Meßdurchgängen wiederholende Daten nicht immer wieder neu erwähnt worden. Allgemein gilt, wenn nicht anders vermerkt:

Meßtemperatur: 23°C .

Das Meßvolumen betrug 10 ml (5 ml Probelösung + 5 ml Grundelektrolyt).

Als polarographische Daten (Pol.-Dat.) sind nacheinander aufgeführt:

1. Quecksilber-Niveau (Tropfelektrode / Hg-Oberfläche im Vorratsbehälter) in cm.
2. Dämpfung
3. Empfindlichkeit (Amp / mm)
4. Impulsfrequenz am Tropfkontroller (Impulse / sec)
5. Impulsstärke
6. Startspannung (Volt)
7. Spannungsbereich (Volt)
8. Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs

Bei Wechselstrompolarographie wurde stets mit $30\text{ mV}_{\text{eff}}$ moduliert.

Die Angaben beziehen sich auf die Metrohm-Geräte E 261 und E 393.

Abb. 3 Titration verschiedener Eisen(III)salzlösungen mit 0,6 n NaOH.

90 ml Ausgangslösung + 10 ml NaOH. $c_{\text{Fe}^{3+}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, Ionenstärke = 0,1

ml	pH	pH	pH
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	FeCl_3	FeClO_4
0	2,60	2,05	1,87
0,5	2,66	2,15	1,92
1,0	2,73	2,22	2,00
1,4	2,78	2,26	2,05
1,8	2,83	2,28	2,09
2,0	2,85	2,29	2,12
2,4	2,89	2,30	2,15
2,8	2,92	2,30	2,18
3,2	2,95	2,30	2,20
3,6	2,95	2,31	2,22
4,0	2,96	2,31	2,24
4,4	2,96	2,32	2,25
4,6	2,96	2,33	2,25
5,2	2,96	2,34	2,28
5,6	2,97	2,37	2,29
6,0	2,99	2,38	2,31
6,4	3,03	2,40	2,33
6,6	3,04	2,41	2,35
7,2	3,12	2,46	2,39
7,6	3,21	2,51	2,43
8,0	3,36	2,57	2,49
8,2	3,51	2,62	2,53
8,4	3,78	2,69	2,57
8,6	4,31	2,78	2,63
8,8	5,04	2,98	2,72
9,0	5,57	3,49	2,78
9,1	5,88	3,96	3,00
9,2	6,13	4,51	3,26
9,3	6,40	5,03	3,73
9,4	6,71	5,60	4,36
9,5	6,96	6,20	5,02
9,6	7,28	6,80	5,56
9,7	7,44	7,40	6,02
9,8	7,60	7,95	6,60
9,9	7,80	8,33	7,42
10,0	7,95	8,68	7,95
10,2	8,24	9,20	8,80

Abb. 4 Titration einer FeCl_3 -Lösung mit NaOH bei Anwesenheit verschiedener NaCl -Mengen.

$$c_{\text{OH}^-} = 0,6 \text{ n}$$

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Gesamtvolumen bei Titrationsende 100 ml.

c_{NaCl} 10 ² mol/l	ml
0,60	9,74
0,67	9,70
0,75	9,68
0,82	9,67
0,90	9,66
1,60	9,62
2,10	9,59
2,60	9,56
3,10	9,53

Abb. 5 Eichkurve zur polarographischen Sulfatbestimmung

Jeweils 5 ml eingestellter Na_2SO_4 -Lösung verschiedener Konzentration werden mit 5 ml Blei(II)-Lösung ($c = 4,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) versetzt, im Wasserbad bei ca. 65°C 15 Minuten gerührt und nach Abkühlen zentrifugiert. In einem aliquoten Teil (5 ml) wird nach Zugabe von 1 molarer KNO_3 (5 ml) die Blei - Restmenge bestimmt.
Pol.-Dat. 60/8,8/ $2 \cdot 10^{-7}$ /3/3,1/- 2,0/0/slow.

$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 10 ² mol/l	l gr mm
3,0	175,94
2,9	183,44
2,8	190,81
2,7	198,13
2,6	205,50
2,5	210,88
2,4	218,38

Abb. 6 Sorption verschiedener Anionen an Eisen(III)hydroxid bei steigendem pH Wert

Sulfat - Restbestimmung: polarographisch wie unter Abb. 5 beschrieben.

Pol.-Dat. s. o.

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}, c_{\text{SO}_4^{--}} = 3,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

200 ml Gesamtvolumen

pH	l_{gr} mm	c_{Rest} 10^2 mol/l	c_{ad} 10^3 mol/l
3,5	200,5	2,66	4,20
4,5	195,0	2,73	3,50
5,5	191,75	2,78	3,00
6,5	186,5	2,85	2,30
7,5	184,00	2,89	1,90
8,5	181,75	2,92	1,60
9,5	180,75	2,94	1,40

Chlorid - Restbestimmung: Verwendung einer ionenselektiven Cl^- - Elektrode
(Orion, Modell 94-17A, kombiniert mit einer Kalomelelektrode, Stromschlüssel-Lösung 10% KNO_3)

Meßgerät: Metrohm pH-Meter 510

Zusatzelektrolyt: ca. 3 m KNO_3

pH	Skf/E	c_{Rest} 10^2 mol/l	c_{ad} 10^3 mol/l
4,75	6,22/6	8,36	6,4
5,80	6,28/6	8,48	5,2
6,75	6,31/6	8,54	4,6
7,75	6,34/6	8,60	4,0
8,75	6,36/6	8,64	3,6
9,75	6,37/6	8,66	3,4

Perchlorat - Restbestimmung: acidimetrisch nach Ionenaustausch

$c_{\text{ClO}_4^-} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $c_{\text{OH}^-} = 0,05 \text{ n}$, Probelösung 10 ml

pH	ml NaOH	c_{Rest} 10^2 mol/l	c_{ad} 10^3 mol/l
4,75	16,94	8,47	5,3
5,80	17,10	8,55	4,5
6,75	17,22	8,61	3,9
7,75	17,28	8,64	3,6
8,75	17,34	8,67	3,3
9,75	17,37	8,69	3,1

Abb. 7 Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert der Suspension bei Anwendung verschiedener Sorptionsmethoden

Pol.-Dat. 62 / 8,0 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 7 / -0,5 / -1,25 /

$c_{\text{Mn}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, 100% = 225,3 mm

Methode 1	pH	l gr mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
	6,08	216,29	1,0	9,60	0,40
	6,40	208,58	1,0	9,27	0,73
	6,74	190,38	1,0	8,45	1,55
	7,04	168,98	1,0	7,50	2,50
	7,44	129,55	1,0	5,75	4,25
	7,61	95,98	1,0	4,26	5,74
		192,92	0,5		
	8,03	90,57	0,5	2,00	8,00
	8,30	181,14	0,1	0,80	9,20
Methode 2	5,84	223,05	1,0	9,90	0,10
	6,38	212,91	1,0	9,45	0,55
	6,66	197,14	1,0	8,75	1,25
	7,16	164,47	1,0	7,30	2,70
	7,36	136,31	1,0	6,05	3,95
	7,58	109,27	1,0	4,85	5,15
		219,64	0,5		
	7,90	115,48	0,5	2,55	7,45
	8,26	58,87	0,5	1,30	8,70
	8,54	113,21	0,1	0,50	9,50

Methode 3 Die Meßwerte finden sich in den Angaben zu Abb. 10.

Methode 4 Die Werte sind den Messungen zur Sorptionkinetik (Abb. 27) entnommen.

Abb. 8 Bestimmung des Fällungsbeginns von $Mn(OH)_2$ in Mangan(II)-Lösungen
 Lösungen von $MnCl_2$ bzw. $MnSO_4$, die zusätzlich $NaCl$ bzw. Na_2SO_4 enthielten,
 wurden mit $NaOH$ in kleinen Mengen versetzt. Der Ausfällungsbeginn zeigt sich
 als Verminderung der Stufenhöhe I_{gr} an.

$c_{Mn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Ionenstärke = 0,1, Gesamtvolumen 20 ml

Pol.-Dat. 62 / 8,5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 5,5 / -1,25 / -2,0 / slow

<u>Cl⁻</u>	pH	<u>I_{gr}</u> mm	<u>c_{Rest}</u> %	<u>SO₄⁻⁻</u>	pH	<u>I_{gr}</u> mm	<u>c_{Rest}</u> %
6,94		234,0	100,00	6,80		226,5	100,00
7,69		234,0		7,72		226,75	
8,06		233,75		8,10		225,5	
8,38		234,0		8,22		226,5	
8,65		233,5		8,38		226,5	
8,87		233,0	99,57	8,62		225,0	99,38
8,96		232,5	99,36	8,71		224,5	99,12
9,06		231,5	98,93	8,88		224,0	98,90
9,14		230,5	98,50	8,98		224,0	98,90
9,21		227,7	97,22	9,05		223,0	98,46
9,22		224,0	95,73	9,16		222,0	98,01
9,23		221,0	94,44	9,25		220,5	97,35
9,25		217,5	92,95	9,28		209,5	92,50
9,28		215,5	92,10	9,30		202,5	89,40
				9,31		195,0	86,09
				9,32		188,0	83,00
				9,34		178,0	78,59
				9,38		157,5	69,54

Abb. 9 - 12 Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert, variable Mn^{2+} -Konzentration
System $Fe(OH)_3 / Mn^{2+} / Na^+ / Cl^-$

$$c_{Mn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l,}$$

$$\text{Pol.-Dat. } 60 / 8 / 2 \cdot 10^{-9} / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / \text{fast}$$

$$I_{gr} \text{ 100\%} = 175,25 \text{ mm}$$

pH	I_{gr} mm	$E \cdot 10^9$ A / mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
5,82	175,25	2	1,00	0,00
6,09	168,25	2	0,96	0,04
6,36	157,75	2	0,90	0,10
6,62	124,50	2	0,71	0,29
6,90	115,50	2	0,66	0,34
	229,13	1		
7,18	105,50	1	0,46	0,54
	207,50	0,5		
7,45	103,75	0,5	0,23	0,77
7,76	31,50	0,5	0,07	0,93
8,02	-	0,5	-	1,00

$$c_{Mn^{2+}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{Pol.-Dat. } 58 / 5 / 5 \cdot 10^{-9} / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / \text{fast}$$

$$I_{gr} \text{ 100\%} = 142,25 \text{ mm}$$

5,70	140,83	5	1,98	0,02
6,01	138,00	5	1,94	0,06
6,30	132,25	5	1,86	0,14
6,57	123,00	5	1,73	0,27
6,89	103,13	5	1,45	0,55
7,15	80,33	5	1,13	0,87
	198,50	2		
7,38	140,50	2	0,80	1,20
7,76	59,75	2	0,34	1,66
	119,50	1		
8,01	49,00	1	0,14	1,86

$$c_{Mn}^{2+} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat 62 / 6 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 140,25 \text{ mm}$$

pH	l_{gr} mm	E 10^9 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
5,80	138,13	10	3,94	0,06
6,05	136,00	10	3,88	0,12
6,31	131,83	10	3,76	0,24
6,55	124,13	10	3,54	0,46
6,90	109,50	10	3,12	0,88
	215,75	5		
7,25	172,83	5	2,50	1,50
7,58	125,10	5	1,81	2,19
7,89	75,50	5	1,09	2,91
	188,00	2		
8,21	69,00	2	0,40	3,60
	135,00	1		
8,44	37,00	1	0,11	3,89

$$c_{Mn}^{2+} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 60 / 7 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 208,25 \text{ mm}$$

5,98	204,75	10	5,90	0,10
6,30	197,83	10	5,70	0,30
6,62	184,99	10	5,30	0,70
6,95	163,83	10	4,72	1,28
7,29	128,50	10	3,70	2,30
7,68	71,13	10	2,05	3,95
	143,00	5		
7,90	87,25	5	1,25	4,75
	215,00	2		
8,18	86,00	2	0,50	5,50
8,36	37,75	2	0,22	5,78

$$c_{Mn}^{2+} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. $60 / 5 / 2 \cdot 10^{-8} / 3 / 5,5 / -1,25 / -0,5 / \text{fast}$

$$l_{gr} \text{ } 100\% = 129,67 \text{ mm}$$

pH	l_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
4,86	129,50	2	8,00	-
5,56	128,42	2	7,92	0,08
5,97	126,25	2	7,78	0,22
6,31	123,58	2	7,62	0,38
6,63	116,50	2	7,18	0,82
7,03	99,63	2	6,14	1,86
	200,5	1		
7,34	154,75	1	4,74	3,26
7,66	101,25	1	3,10	4,90
8,08	85,13	1	1,30	6,70
	203,00	0,5		
8,38	37,75	0,5	0,50	7,50

$$c_{Mn}^{2+} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. $64 / 5 / 2 \cdot 10^{-8} / 3 / 5 / -1,25 / -0,5 / \text{fast}$

$$l_{gr} \text{ } 100\% = 157,48 \text{ mm}$$

4,90	157,50	2	10,00	-
5,55	155,58	2	9,88	0,12
5,94	154,00	2	9,78	0,22
6,43	146,08	2	9,28	0,72
6,80	133,35	2	8,46	1,54
7,12	114,25	2	7,26	2,74
	229,92	1		
7,48	168,92	1	5,33	4,67
7,84	96,68	1	3,05	6,95
	194,08	0,5		
8,40	45,16	0,5	0,71	9,29

$$c_{Mn}^{2+} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 62 / 5 / $2 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 6 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 240,00 \text{ mm}$$

pH	l_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^3 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
4,92	240,10	2	1,500	-
5,50	237,58	2	1,485	0,15
5,94	234,00	2	1,462	0,38
6,32	227,42	2	1,422	0,78
6,67	214,40	2	1,340	1,60
7,01	193,67	2	1,210	2,90
7,34	162,25	2	1,014	4,86
7,72	117,92	2	0,737	7,63
8,12	66,50	2	0,416	10,84
8,43	32,25	2	0,202	12,98

$$c_{Mn}^{2+} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 62 / 4 / $5 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 128,47 \text{ mm}$$

4,96	128,50	5	2,000	-
5,66	127,16	5	1,980	0,20
6,13	124,25	5	1,934	0,66
6,49	120,00	5	1,868	1,32
6,80	112,67	5	1,754	2,46
7,14	101,50	5	1,580	4,20
7,49	83,75	5	1,304	6,96
	208,25	2		
7,85	153,83	2	0,963	10,37
8,28	84,75	2	0,531	14,69
	170,58	1		
8,58	85,08	1	0,263	17,35

$$c_{Mn}^{2+} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 60 / 5 / $5 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

I_{gr} 100% = 191,42 mm

pH	I_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^3 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
5,10	191,50	5	3,000	-
5,78	189,75	5	2,974	0,26
6,16	185,75	5	2,912	0,88
6,50	180,25	5	2,825	1,75
6,79	172,00	5	2,696	3,04
7,09	158,17	5	2,495	5,05
7,41	140,33	5	2,200	8,00
7,73	117,88	5	1,843	11,57
8,08	88,67	5	1,390	16,10
8,48	55,42	5	0,869	21,31

$$c_{Mn}^{2+} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 60 / 5 / $1 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

I_{gr} 100% = 127,96 mm

5,00	128,00	10	4,000	-
5,60	127,75	10	3,994	0,06
5,97	126,00	10	3,988	0,62
6,32	122,67	10	3,835	1,65
6,67	117,92	10	3,686	3,14
7,02	110,87	10	3,466	5,34
	221,75	5		
7,35	201,00	5	3,142	8,58
7,68	174,00	5	2,720	12,80
8,03	141,42	5	2,211	17,89
8,36	106,67	5	1,667	23,33

$$c_{Mn}^{2+} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol. -Dat. 65 / 6 / $1 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

I_{gr} 100% = 157,21 mm

pH	I _{gr} mm	E 10 ⁷ A/mm	c _{Rest} 10 ³ mol/l	c _{ad} 10 ⁴ mol/l
4,92	157,00	1	4,993	0,07
5,52	156,00	1	4,962	0,38
5,91	154,33	1	4,909	0,91
6,30	151,58	1	4,821	1,79
6,66	146,00	1	4,644	3,56
6,98	137,83	1	4,386	6,16
7,26	127,67	1	4,061	9,39
7,54	113,58	1	3,613	13,87
7,84	98,83	1	3,143	18,57
8,17	80,17	1	2,550	24,50
8,48	60,08	1	1,911	30,89

$$c_{Mn}^{2+} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol. -Dat. 64 / 5 / $1 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

I_{gr} 100% = 189,08 mm

4,95	188,83	1	5,992	0,08
5,56	187,50	1	5,950	0,50
5,96	185,17	1	5,876	1,24
6,37	182,00	1	5,775	2,25
6,70	176,08	1	5,587	4,13
7,04	167,42	1	5,312	6,88
7,36	155,92	1	4,948	10,52
7,68	142,00	1	4,506	14,94
8,02	124,00	1	3,935	20,65
8,37	103,08	1	3,272	27,28

$$c_{Mn^{2+}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 62 / 5 / $1 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 220,42 \text{ mm}$$

pH	l_{gr} mm	E 10^7 A/mm	c_{Rest} 10^3 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
5,01	219,75	1	6,979	0,21
5,59	218,65	1	6,944	0,56
5,96	216,42	1	6,873	1,27
6,28	213,17	1	6,770	2,30
6,62	208,08	1	6,608	3,92
6,93	200,83	1	6,378	6,22
7,24	189,83	1	6,029	9,71
7,59	173,00	1	5,494	15,06
7,97	151,83	1	4,822	21,78
8,29	131,67	1	4,181	28,19
8,53	109,50	1	3,478	35,22

$$c_{Mn^{2+}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 60 / 6 / $2 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 126,56 \text{ mm}$$

4,78	126,50	2	8,000	-
5,53	125,42	2	7,928	0,72
5,96	124,67	2	7,880	1,20
6,26	123,42	2	7,802	1,98
6,62	119,42	2	7,548	4,52
6,97	114,67	2	7,248	7,52
7,30	108,75	2	6,874	11,26
	217,00	1		
7,68	190,08	1	6,306	16,94
8,04	176,50	1	5,591	24,09
8,38	154,08	1	4,881	31,19
8,66	127,83	1	4,050	39,50

$$c_{Mn}^{2+} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 64 / 5 / $5 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$$I_{gr} 100\% = 128,50 \text{ mm}$$

pH	I_{gr} mm	E 10^7 A/mm	c_{Rest} 10^3 mol/l	c_{ad} 10^3 mol/l
4,94	128,50	5	20,00	-
5,25	128,50	5	20,00	-
5,61	127,50	5	19,85	0,14
5,93	126,83	5	19,74	0,26
6,24	125,42	5	19,52	0,48
6,55	123,42	5	19,21	0,79
6,89	121,20	5	18,87	1,13
7,21	117,68	5	18,32	1,68
7,56	113,83	5	17,72	2,28
7,94	107,75	5	16,77	3,23
8,23	101,42	5	15,78	4,22
8,46	95,25	5	14,82	5,18

Abb. 14 - 16 Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert, variable Mn^{2+} -Konzentration, System $Fe(OH)_3 / Mn^{2+} / Na^+ / ClO_4^-$

$$c_{Mn}^{2+} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 62 / 9 / $2 \cdot 10^{-9}$ / 3 / 5 / -1,25 / -0,5 / fast

$$I_{gr} 100\% = 170,33 \text{ mm}$$

4,91	169,83	2	9,97	0,03
5,26	168,00	2	9,86	0,14
5,61	165,58	2	9,72	0,28
5,90	166,62	2	9,78	0,22
6,37	151,66	2	8,91	1,09
6,80	127,25	2	7,47	2,53
7,24	77,25	2	4,54	5,46
	140,83	1		
7,74	36,45	1	1,17	8,83

$$c_{Mn}^{2+} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{Pol. -Dat. } 60 / 8 / 5 \cdot 10^{-9} / 3 / 5 / -1,25 / 0,5 / \text{fast}$$

$$l_{gr} \text{ } 100\% = 102,71 \text{ mm}$$

pH	l_{gr} mm	E 10^9 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^5 mol/l
4,92	102,5	5	1,497	0,03
5,26	102,25	5	1,493	0,07
5,62	100,50	5	1,468	0,32
5,98	99,17	5	1,448	0,52
6,37	95,81	5	1,399	1,00
	233,50	2		
6,79	205,00	2	1,228	2,72
7,23	130,50	2	0,780	7,20
7,67	49,06	2	0,294	12,06
	166,50	0,5		
8,23	14,50	0,5	0,030	14,70

$$c_{Mn}^{2+} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{Pol. -Dat. } 61 / 8 / 5 \cdot 10^{-9} / 3 / 5 / -1,25 / -0,5 / \text{fast}$$

$$l_{gr} \text{ } 100\% = 150,38 \text{ mm}$$

4,98	150,50	5	2,00	-
5,31	149,00	5	1,980	0,20
6,08	145,92	5	1,940	0,60
6,57	132,66	5	1,764	2,36
6,91	112,58	5	1,497	5,03
7,38	64,66	5	0,860	11,40
	157,58	2		
7,72	75,13	2	0,410	15,90
	150,00	1		
7,90	94,39	1	0,105	17,42
8,15	38,50	1	0,020	19,80

$$c_{Mn}^{2+} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Pol. -Dat. 64 / 6 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

l_{gr} 100% = 150,27 mm

pH	l_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^5 mol/l
5,00	151,50	1	4,000	-
5,32	147,66	1	3,931	0,69
5,66	146,75	1	3,910	0,90
6,04	143,67	1	3,825	1,75
6,35	141,08	1	3,755	2,45
6,77	127,33	1	3,389	6,11
7,19	98,25	1	2,615	13,85
	196,50	0,5		
7,59	117,16	0,5	1,560	24,40
8,13	26,25	0,5	0,350	36,50

$$c_{Mn}^{2+} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Pol. -Dat. 64 / 5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / 0,5 / fast

l_{gr} 100% = 227,15 mm

4,86	226,27	1	5,980	0,21
5,18	226,00	1	5,974	0,26
5,56	223,83	1	5,924	0,76
5,98	220,92	1	5,836	1,64
6,39	212,92	1	5,624	3,76
6,80	195,00	1	5,151	8,49
7,11	167,25	1	4,418	15,80
7,51	113,33	1	2,994	30,10
	223,75	0,5		
7,85	121,17	0,5	1,622	43,80
8,18	44,67	0,5	0,598	54,00
	112,92	0,2		
8,68	14,92	0,2	0,080	59,20

$$c_{Mn}^{2+} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 62 / 5 / $2 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$I_{gr} 100\% = 127,38 \text{ mm}$

pH	I_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
4,94	127,36	2	8,00	-
5,29	126,50	2	7,95	0,05
5,64	125,75	2	7,90	0,10
6,00	124,00	2	7,79	0,21
6,36	120,42	2	7,56	0,44
6,66	114,17	2	7,17	0,83
7,05	99,82	2	6,27	1,73
	198,00	1		
7,37	155,58	1	4,93	3,07
7,75	97,17	1	3,08	4,92
	193,08	0,5		
8,30	50,25	0,5	0,80	7,20

$$c_{Mn}^{2+} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 64 / 5 / $2 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$I_{gr} 100\% = 176,00 \text{ mm}$

5,09	175,75	2	9,99	0,01
5,42	173,58	2	9,86	0,14
5,88	171,42	2	9,74	0,26
6,33	167,42	2	9,51	0,49
6,73	156,64	2	8,90	1,10
7,06	137,20	2	7,80	2,20
7,42	104,72	2	5,95	4,05
	205,25	1		
7,80	129,36	1	3,75	6,25
8,40	31,00	1	0,90	9,10

$$c_{Mn}^{2+} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 66 / 6 / $5 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / 0,5 / fast

I_{gr} 100% = 126,94 mm

pH	I_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^3 mol/l	c_{pd} 10^4 mol/l
4,90	126,08	5	1,987	0,13
5,35	125,58	5	1,978	0,21
5,82	124,17	5	1,956	0,44
6,23	121,08	5	1,908	0,92
6,59	116,92	5	1,842	1,58
6,96	108,58	5	1,710	2,80
7,25	96,56	5	1,522	4,78
7,56	81,00	5	1,276	7,24
	203,00	2		
7,96	141,25	2	0,888	11,12
8,42	70,92	2	0,446	15,54
9,13	8,50	2	0,054	19,46

$$c_{Mn}^{2+} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 63 / 5 / $1 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

I_{gr} 100% = 127,14 mm

4,96	127,00	10	3,996	0,04
5,54	126,25	10	3,972	0,28
6,06	124,25	10	3,910	0,91
6,40	121,75	10	3,831	1,6
6,68	118,69	10	3,734	2,66
	236,19	5		
7,00	223,42	5	3,532	4,68
7,30	207,08	5	3,274	7,26
7,60	187,17	5	2,958	10,40
7,92	161,58	5	2,554	14,45
8,28	128,17	5	2,026	19,74
8,60	94,75	5	1,499	25,01

$$c_{Mn}^{2+} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol. -Dat. 62 / 5 / $1 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 5 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} \text{ 100\%} = 192,50 \text{ mm}$$

pH	l_{gr} mm	E 10^7 A/mm	c_{rest} 10^3 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
4,83	191,56	1	5,971	0,29
5,26	190,92	1	5,951	0,49
5,76	190,00	1	5,922	0,78
6,20	187,50	1	5,844	1,56
6,57	183,50	1	5,720	2,80
6,88	177,83			
7,21	167,58	1	5,224	7,76
7,52	155,17	1	4,836	11,64
7,88	139,17	1	4,336	16,64
8,27	118,42	1	3,692	23,18
8,67	90,25	1	2,904	31,96

$$c_{Mn}^{2+} 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol. -Dat. 64 / 5 / $2 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 5 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} \text{ 100\%} = 128,02 \text{ mm}$$

4,97	127,67	2	7,978	0,22
5,63	126,75	2	7,922	0,78
6,03	125,33	2	7,832	1,68
6,30	124,17	2	7,758	2,42
6,60	122,25	2	7,639	3,61
	245,67	1		
6,88	238,08	1	7,404	5,96
7,20	228,58	1	7,108	8,92
7,51	214,17	1	6,660	13,40
7,87	197,42	1	6,140	18,60
8,18	178,08	1	5,538	24,62
8,49	156,08	1	4,854	31,46
8,76	130,38	1	4,068	39,32

$$c_{Mn}^{2+} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 65 / 5 / $2 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 243,15 \text{ mm}$$

pH	l_{gr} mm	E 10^7 A/mm	c_{Rest} 10^2 mol/l	c_{ad} 10^3 mol/l
5,02	242,00	2	1,493	0,07
5,33	241,33	2	1,488	0,12
5,72	240,38	2	1,485	0,15
6,04	239,58	2	1,478	0,22
6,36	237,83	2	1,467	0,33
6,66	233,50	2	1,440	0,60
6,98	228,25	2	1,408	0,92
7,32	220,75	2	1,362	1,38
7,65	209,42	2	1,292	2,08
7,98	197,09	2	1,216	2,84
8,26	184,58	2	1,138	3,62
8,52	168,58	2	1,040	4,60

$$c_{Mn}^{2+} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat 64 / 5 / $5 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 129,72 \text{ mm}$$

4,92	129,80	5	2,000	-
5,20	129,00	5	1,989	0,11
5,56	129,00	5	1,989	0,11
5,90	128,17	5	1,976	0,24
6,22	127,08	5	1,959	0,41
6,53	126,17	5	1,945	0,55
6,80	124,50	5	1,919	0,80
7,14	121,58	5	1,875	1,25
7,49	117,67	5	1,814	1,86
7,78	113,75	5	1,734	2,46
8,08	109,00	5	1,681	3,19
8,34	103,42	5	1,595	4,05
8,54	97,67	5	1,506	4,94

Abb. 18 - 20 Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert, variable Mn^{2+} - Konzentration, System $Fe(OH)_3 / Mn^{2+} / Na^+ / SO_4^{--}$

$$c_{Mn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 62 / 9 / $2 \cdot 10^{-9}$ / 3 / 5 / -1,25 / 0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 218,83 \text{ mm}$$

pH	l_{gr} mm	E 10^9 A/mm	c_{Rest} 10^5 mol/l	c_{ad} 10^5 mol/l
5,06	218,80	2	1,000	-
5,45	212,25	2	0,970	0,30
5,86	197,66	2	0,903	0,98
6,23	169,60	2	0,775	2,25
6,62	124,10	2	0,567	4,33
	245,67	1		
7,06	115,25	1	0,266	7,34
7,48	35,75	1	0,083	9,17
7,92	17,33	1	0,020	9,80
8,28	5,33	1	0,005	9,95

$$c_{Mn^{2+}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 65 / 9 / $5 \cdot 10^{-9}$ / 3 / 5 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 163,38 \text{ mm}$$

5,34	160,20	5	1,961	0,39
5,74	152,60	5	1,868	1,32
6,14	137,10	5	1,678	3,22
6,53	110,25	5	1,350	6,50
6,92	71,83	5	0,879	11,21
	178,50	2		
7,33	85,17	2	0,420	15,80
	154,92	1		
7,80	40,92	1	0,111	18,89
	177,75	0,2		
8,24	40,00	0,2	0,025	19,75

$$c_{Mn}^{2+} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat 63 / 8 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 152,00 \text{ mm}$$

pH	l_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
5,04	152,00	1	4,00	-
5,46	148,17	1	3,90	0,10
5,85	139,50	1	3,67	0,33
6,29	122,66	1	3,23	0,77
6,72	94,66	1	2,49	1,51
	188,00	0,5		
7,14	113,50	0,5	1,51	2,49
7,59	46,20	0,5	0,61	3,39
	116,20	0,2		
8,14	25,20	0,2	0,13	3,87

$$c_{Mn}^{2+} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 64 / 7 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 194,66 \text{ mm}$$

4,80	194,70	1	6,00	-
5,25	192,30	1	5,92	0,08
5,64	187,30	1	5,78	0,22
6,06	171,80	1	5,30	0,70
6,56	140,25	1	4,32	1,68
7,03	95,50	1	2,94	3,06
	188,50	0,5		
7,53	82,25	0,5	1,28	4,72
8,15	16,00	0,5	0,25	5,75

$$c_{Mn}^{2+} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{Pol. -Dat. } 62 / 9 / 1 \cdot 10^{-8} / 3 / 3 / -1,25 / -0,5 / \text{fast}$$

$$l_{gr} 100\% = 177,50 \text{ mm}$$

pH	l_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
4,80	177,50	1	5,000	-
5,24	175,50	1	4,944	0,056
5,72	169,50	1	4,775	0,225
6,18	152,00	1	4,282	0,718
6,65	122,50	1	3,451	1,549
7,09	82,50	1	2,324	2,676
	167,33	0,5		
7,58	83,25	0,5	1,156	3,844
	209,50	0,2		
8,15	73,00	0,2	0,403	4,597

$$c_{Mn}^{2+} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{Pol. -Dat. } 64 / 6 / 2 \cdot 10^{-8} / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / \text{fast}$$

$$l_{gr} 100\% = 131,20 \text{ mm}$$

4,73	131,00	2	8,000	-
5,23	128,66	2	7,844	0,156
5,72	123,95	2	7,558	0,442
6,15	113,93	2	6,947	1,053
6,63	94,00	2	5,732	2,268
	190,70	1		
7,03	143,66	1	4,318	3,682
7,52	78,25	1	2,350	5,650
	154,20	0,5		
8,11	51,75	0,5	0,789	7,211

$$c_{Mn}^{2+} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 65 / 6 / $2 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

l_{gr} 100% = 160,50 mm

pH	l_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^3 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
4,41	160,50	2	1,000	-
5,07	158,00	2	0,984	0,16
5,57	152,00	2	0,947	0,53
6,06	143,00	2	0,891	1,09
6,54	124,00	2	0,773	2,27
6,92	101,00	2	0,630	3,70
	200,50	1		
7,34	134,50	1	0,423	5,77
7,88	56,75	1	0,179	8,21
	110,50	0,5		
8,34	25,75	0,5	0,042	9,58

$$c_{Mn}^{2+} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 63 / 5 / $5 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

l_{gr} 100% = 127,18 mm

4,62	126,08	5	1,983	0,17
4,90	125,33	5	1,971	0,29
5,35	123,66	5	1,945	0,55
5,69	120,83	5	1,900	1,00
6,06	116,25	5	1,828	1,72
6,40	107,66	5	1,693	3,07
6,73	94,66	5	1,489	5,11
	239,06	2		
7,04	201,50	2	1,254	7,46
7,44	146,00	2	0,909	10,91
7,86	87,58	2	0,545	14,55
	176,92	1		
8,35	68,91	1	0,213	17,78
8,92	29,33	1	0,045	19,55

$c_{Mn}^{2+} 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Pol.-Dat. 64 / 5 / $1 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 5 / -1,25 / -0,5 / fast

$l_{gr} 100\% = 128,50 \text{ mm}$

pH	l_{gr} mm	E 10^7 A/mm	c_{Rest} 10^3 mol/l	c_{ad} 10^3 mol/l
4,56	127,33	1	3,964	0,036
5,05	125,67	1	3,912	0,088
5,45	124,00	1	3,860	0,140
5,80	121,17	1	3,772	0,228
6,16	116,83	1	3,636	0,364
	232,17	0,5		
6,49	219,75	0,5	3,442	0,558
6,81	200,92	0,5	3,148	0,852
7,18	175,58	0,5	2,750	1,250
7,57	142,17	0,5	2,228	1,772
8,00	103,42	0,5	1,620	2,380
8,42	65,66	0,5	1,028	2,972
8,83	33,10	0,5	0,518	3,482

$c_{Mn}^{2+} 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Pol.-Dat. 65 / 6 / $1 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$l_{gr} 100\% = 162,00 \text{ mm}$

4,51	160,50	1	4,960	0,040
4,91	158,00	1	4,882	0,118
5,38	156,50	1	4,815	0,185
5,93	152,00	1	4,680	0,320
6,40	143,50	1	4,425	0,575
6,80	132,00	1	4,081	0,919
7,16	117,50	1	3,630	1,370
	233,00	0,5		
7,55	200,50	0,5	3,122	1,878
8,03	151,00	0,5	2,354	2,646
8,45	104,00	0,5	1,620	3,380
8,86	56,50	0,5	0,918	4,082

$$c_{Mn}^{2+} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 62 / 5 / $1 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 5 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 194,40 \text{ mm}$$

pH	l_{gr} mm	E $10^7 A/mm$	c_{Rest} 10^3 mol/l	c_{ad} 10^3 mol/l
4,51	190,33	1	5,874	0,126
4,91	190,00	1	5,864	0,136
5,30	187,67	1	5,792	0,208
5,70	185,25	1	5,718	0,283
6,04	179,75	1	5,548	0,452
6,40	172,08	1	5,312	0,689
6,75	160,50	1	4,954	1,046
7,10	146,25	1	4,514	1,486
7,48	128,33	1	3,961	2,039
7,88	106,75	1	3,295	2,705
	213,33	0,5		
8,22	174,75	0,5	2,698	3,302
8,62	123,83	0,5	1,912	4,088

$$c_{Mn}^{2+} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 63 / 4 / $2 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

$$l_{gr} 100\% = 129,78 \text{ mm}$$

4,54	127,33	2	7,849	0,151
5,02	125,92	2	7,762	0,238
5,40	124,31	2	7,663	0,337
5,74	123,06	2	7,586	0,414
6,07	120,06	2	7,402	0,598
	240,44	1		
6,40	231,50	1	7,126	0,874
6,70	220,83	1	6,798	1,202
7,00	207,25	1	6,380	1,620
7,32	191,42	1	5,893	2,107
7,71	169,83	1	5,228	2,772
8,06	147,83	1	4,551	3,449
8,43	122,66	1	3,776	4,224
8,75	94,33	1	2,904	5,096

$$c_{Mn}^{2+} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 64 / 5 / $2 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 5 / -1,25 / -0,5 / fast

I_{gr} 100% = 165,00 mm

pH	I _{gr} mm	E 10 ⁷ A/mm	c _{Rest} 10 ² mol/l	c _{ad} 10 ² mol/l
4,50	163,00	2	0,988	0,012
4,80	160,50	2	0,973	0,027
5,14	159,00	2	0,964	0,036
5,49	157,20	2	0,955	0,045
5,86	156,00	2	0,946	0,054
6,19	153,00	2	0,927	0,073
6,57	146,50	2	0,888	0,112
7,00	137,00	2	0,830	0,170
7,36	126,50	2	0,767	0,233
7,86	110,00	2	0,667	0,333
	221,00	1		
8,27	189,25	1	0,570	0,430
8,77	147,15	1	0,443	0,557

$$c_{Mn}^{2+} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Pol.-Dat. 66 / 4 / $5 \cdot 10^{-7}$ / 3 / 4 / -1,25 / -0,5 / fast

I_{gr} 100% = 132,81 mm

4,34	130,50	5	1,965	0,035
4,80	129,75	5	1,950	0,050
5,28	128,00	5	1,928	0,072
5,70	127,15	5	1,912	0,088
6,07	125,00	5	1,882	0,118
6,44	122,50	5	1,844	0,156
6,81	118,33	5	1,784	0,216
7,23	113,25	5	1,702	0,298
7,66	107,00	5	1,612	0,388
8,12	99,25	5	1,495	0,505
8,53	90,25	5	1,359	0,641
8,85	80,62	5	1,214	0,786

Abb. 23 Abhängigkeit der Mitfällung vom pH - Wert bei Anwesenheit verschiedener Natriumsalze

$c_{Mn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, polarographische Daten der Untersuchungslösungen:

SO_4^{--} 65 / 8,5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 6,2 / -1,25 / -2,0 / slow, I_{gr} 100% = 248,63 mm

Cl^- 64 / 8,2 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 6,5 / -1,25 / -2,0 / slow, I_{gr} 100% = 248,44 mm

ClO_4^- 62 / 8,0 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 6,0 / -1,25 / -2,0 / slow, I_{gr} 100% = 247,81 mm

	pH	I_{gr} mm	E $10^8 A/mm$	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
<u>SO_4^{--}</u>	4,74	225,00	1	9,05	0,95
	5,19	219,33	1	8,82	1,18
	5,75	207,83	1	8,36	1,64
	6,13	194,67	1	7,83	2,17
	6,42	176,33	1	7,09	2,91
	6,70	152,92	1	6,15	3,85
	7,10	111,38	1	4,48	5,52
		221,50	0,5		
	7,43	144,83	0,5	2,93	7,07
	7,74	82,50	0,5	1,67	8,33
		199,17	0,2		
	8,01	113,00	0,2	0,95	9,05
	8,34	57,00	0,2	0,48	9,52
<u>Cl^-</u>	5,14	217,00	1	8,74	1,26
	5,54	215,50	1	8,67	1,33
	5,88	212,50	1	8,55	1,45
	6,30	202,83	1	8,16	1,84
	6,58	195,25	1	7,86	2,14
	6,93	173,92	1	7,00	3,00
	7,25	143,67	1	5,78	4,22
	7,55	107,75	1	4,34	5,66
		214,00	0,5		
	7,91	121,50	0,5	2,46	7,54
<u>ClO_4^-</u>	5,32	216,42	1	8,73	1,27
	5,63	216,16	1	8,72	1,28
	5,94	213,75	1	8,63	1,37
	6,25	208,50	1	8,41	1,59
	6,60	198,42	1	8,01	1,99
	6,92	179,67	1	7,25	2,75
	7,17	156,00	1	6,30	3,70
	7,54	112,00	1	4,52	5,48
	7,99	70,83	1	2,86	7,14
	8,38	24,67	1	0,99	9,01

Abb. 25 Sorptionsbedingter Verbrauch von OH^- bei kinetischen Messungen

$c_{\text{Mn}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ n}$

Zeit min	Cl^-		Verbrauch ml		SO_4^{--}	
	pH 6,5	pH 8,0	pH 6,5	pH 8,0	pH 6,5	pH 8,0
2	-	0,93	-	2,20		
6	0,12	1,66	0,54	2,51		
10	0,15	2,04	0,57	2,59		
15	-	2,32	0,58	2,65		
25	0,20	2,57	0,62	2,71		
30	0,23	2,64	0,63	2,74		
45	0,25	2,77	0,64	2,78		
60	0,27	2,84	0,66	2,81		
75	0,28	2,88	0,67	2,84		
90	0,28	2,89	0,68	2,85		
120	0,29	2,95	0,69	2,87		

Abb. 26 Abhängigkeit der Sorption von der Zeit bei konstantem pH - Wert

$c_{\text{Mn}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, das Sorptionssystem enthält NaCl.

Pol.-Dat. $62 / 7 / 1 \cdot 10^{-8} / 3 / 5 / -1,25 / -2,0 / \text{slow}$

$I_{\text{gr}}^{100\%} = 228,15 \text{ mm}$

pH = 6,5

Zeit min	I_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
5	216,06	1	9,47	0,53
10	214,25	1	9,39	0,61
15	212,18	1	9,30	0,70
20	211,72	1	9,28	0,72
25	211,25	1	9,26	0,74
40	209,50	1	9,18	0,82
60	208,75	1	9,15	0,85
80	208,50	1	9,14	0,86
120	207,33	1	9,09	0,91
300	204,25	1	8,95	1,05

pH = 7,00

Pol.-Dat. 60 / 8 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 223,65 mm

Zeit min	I_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
3	189,43	1	8,47	1,53
6	185,63	1	8,30	1,70
9	180,75	1	8,09	1,91
12	177,80	1	7,95	2,05
15	176,66	1	7,90	2,10
20	174,50	1	7,80	2,20
30	171,75	1	7,68	2,32
45	168,50	1	7,53	2,47
60	167,29	1	7,48	2,52
90	165,50	1	7,40	2,60
120	163,75	1	7,32	2,68
300	159,75	1	7,14	2,86

pH = 7,12

Pol.-Dat. 60 / 8 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 223,00 mm, ab t_{45} 228,50 mm

1,5	189,38	1	8,49	1,51
3	185,33	1	8,31	1,69
6	180,50	1	8,10	1,90
9	177,33	1	7,95	2,05
12	175,33	1	7,86	2,14
15	172,00	1	7,71	2,29
20	169,50	1	7,60	2,40
27,5	166,00	1	7,44	2,56
35	163,50	1	7,33	2,67
45	164,50	1	7,20	2,80
60	162,75	1	7,12	2,88
90	159,25	1	6,97	3,03
120	158,00	1	6,91	3,09
300	155,15	1	6,79	3,21

pH = 7,5

Pol.-Dat. 58 / 8 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 4 / 6 / -1,25 / -2,0 / slow

l_{gr} 100% = 197,00 mm

Zeit min	l_{gr} min	E $10^8 A/mm$	c_{Rest} $10^4 mol/l$	c_{ad} $10^4 mol/l$
3	144,50	1	7,34	2,67
6	137,75	1	7,00	3,00
9	131,50	1	6,68	3,32
12	126,75	1	6,43	3,57
15	121,50	1	6,17	3,83
20	118,00	1	6,00	4,00
27,5	112,30	1	5,71	4,29
35	111,33	1	5,65	4,35
45	108,00	1	5,48	4,52
60	104,00	1	5,28	4,72
90	103,00	1	5,23	4,77
120	100,75	1	5,12	4,88

pH = 7,82

Pol.-Dat. 66 / 8,8 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 3 / -1,25 / -2,0 / slow

l_{gr} 100% = 237,25 mm, ab t_p 215,63 mm

1,5	165,50	1	6,98	3,02
3	149,00	1	6,28	3,72
6	135,00	1	5,69	4,31
9	112,50	1	5,22	4,78
	223,00	0,5		
12	211,33	0,5	4,94	5,06
15	200,50	0,5	4,77	5,23
20	188,50	0,5	4,49	5,51
27,5	178,50	0,5	4,25	5,75
36	169,00	0,5	4,02	5,98
45	164,00	0,5	3,90	6,10
60	157,75	0,5	3,75	6,25
90	150,50	0,5	3,58	6,42
120	148,30	0,5	3,53	6,47
300	145,33	0,5	3,46	6,54

pH = 8,00

Pol.-Dat. 70 / 8,5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 4 / 5,5 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 246,63 mm

Zeit min	I_{gr} mm	E $10^8 A/mm$	c_{Rest} $10^4 mol/l$	c_{ad} $10^4 mol/l$
1,5	168,00	1	6,81	3,20
3	146,75	1	5,95	4,05
6	123,00	1	4,99	5,01
	246,00	0,5		
9	212,50	0,5	4,31	5,69
12	190,00	0,5	3,85	6,15
15	179,00	0,5	3,63	6,37
20	163,25	0,5	3,31	6,69
27,5	149,00	0,5	3,02	6,98
35	139,00	0,5	2,82	7,18
45	132,67	0,5	2,69	7,31
60	126,25	0,5	2,56	7,44
90	123,25	0,5	2,50	7,50
120	120,75	0,5	2,45	7,55
300	117,33	0,5	2,38	7,62

pH = 7,50, Hydroxid vor Zugabe des Adsorbens 5 Stunden gealtert

Pol.-Dat. 66 / 8 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 4 / 6 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 243,75 mm

1,5	184,75	1	7,58	2,42
3	181,60	1	7,45	2,55
6	173,80	1	7,13	2,87
9	164,75	1	6,76	3,24
12	158,50	1	6,50	3,50
15	153,10	1	6,28	3,72
20	147,45	1	6,05	3,95
27,5	141,86	1	5,82	4,18
35	137,75	1	5,65	4,35
45	133,35	1	5,47	4,53
60	131,63	1	5,40	4,60
90	129,25	1	5,30	4,70
120	128,75	1	5,28	4,72

Abb. 27 Abhängigkeit der Sorption von der Zeit bei konstantem pH - Wert
 $c_{Mn}^{2+} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, das Sorptionssystem enthält Na_2SO_4

pH = 6,5

Pol.-Dat. 60 / 8,5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 4 / 7,5 / -1,25 / -2,0 / slow

$l_{gr}^{100\%} = 226,13$ mm

Zeit min	l_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
1,5	178,67	1	7,90	2,10
3	179,67	1	7,95	2,05
6	177,33	1	7,84	2,16
9	177,33	1	7,84	2,16
12	178,00	1	7,87	2,13
20	177,67	1	7,86	2,14
35	175,83	1	7,78	2,22
61	174,33	1	7,71	2,29
90	174,00	1	7,70	2,30
120	174,00	1	7,70	2,30

pH = 7,0

Pol.-Dat. 62 / 8,5 / 4 / 6 / $1 \cdot 10^{-8}$ / -1,25 / -2,0 / slow

$l_{gr}^{100\%} = 228,50$ mm

1,5	136,12	1	5,96	4,04
3	134,50	1	5,89	4,11
6	132,50	1	5,80	4,20
9	133,50	1	5,84	4,16
12	130,83	1	5,73	4,27
20	128,83	1	5,64	4,36
35,5	128,75	1	5,63	4,37
66	127,00	1	5,56	4,44
90	126,00	1	5,54	4,46
120	125,67	1	5,50	4,50

pH = 7,5

Pol.-Dat. 62 / 8,5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 4 / 6,5 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 225,60 mm

Zeit min	I_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
1,5	93,00	1	4,12	5,88
	185,50	0,5		
3	165,83	0,5	3,69	6,31
6	156,67	0,5	3,48	6,52
12	154,25	0,5	3,43	6,57
20	152,75	0,5	3,39	6,61
45	149,33	0,5	3,32	6,68
90	146,25	0,5	3,25	6,75
120	146,00	0,5	3,24	6,76

pH = 8,0

Pol.-Dat. 68 / 8,5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 4 / 5 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 237,50 mm

1,5	40,69	1	1,71	8,29
	203,67	0,2		
3	194,00	0,2	1,63	8,37
6	185,00	0,2	1,56	8,44
9	178,67	0,2	1,50	8,50
12	174,50	0,2	1,47	8,53
20	170,00	0,2	1,43	8,57
35	166,50	0,2	1,40	8,60
60	164,10	0,2	1,38	8,62
120	160,50	0,2	1,35	8,65

pH = 7,5, Hydroxid vor Adsorptivzugabe 5 Stunden gealtert

Pol.-Dat. 68 / 8,5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 4 / 5 / -1,25 / -2,0 / slow

$I_{gr} 100\% = 235,66$

Zeit min	I_{gr} mm	E $10^8 A/mm$	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
1,5	99,00	1	4,20	5,80
3	94,26	1	4,00	6,00
6	89,50	1	3,80	6,20
9	86,00	1	3,65	6,35
12	83,50	1	3,54	6,46
15	82,00	1	3,48	6,52
20	81,33	1	3,45	6,55
35	80,25	1	3,40	6,60
60	79,75	1	3,38	6,62
120	79,00	1	3,35	6,65

Abb. 28 Abhängigkeit der Sorption von der Zeit bei konstantem pH - Wert

$c_{Mn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, die Lösung enthält zusätzlich NaClO_4 .

pH = 6,5

Pol.-Dat. 60 / 8,6 / 3 / 5,5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / -1,25 / -2,0 / slow

$I_{gr} 100\% = 249,67 \text{ mm}$

1,5	237,67	1	9,52	0,48
3	235,17	1	9,42	0,58
6	233,17	1	9,36	0,64
9	233,00	1	9,33	0,67
12	233,00	1	9,33	0,67
20	231,87	1	9,29	0,71
35	231,17	1	9,26	0,74
60	229,67	1	9,20	0,80
120	227,83	1	9,13	0,87
180	225,88	1	9,05	0,95

pH = 7,0

Pol.-Dat. 62 / 8,5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -2,0 / fast

I_{gr} 100% = 247,25 mm

Zeit min	I_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
1,5	218,00	1	8,82	1,18
3	215,33	1	8,71	1,29
6	212,25	1	8,59	1,41
9	209,25	1	8,46	1,54
12	208,92	1	8,45	1,55
15	207,00	1	8,37	1,63
20	203,50	1	8,23	1,77
27,5	200,17	1	8,10	1,90
35	198,42	1	8,03	1,97
45	196,00	1	7,93	2,07
60	194,33	1	7,86	2,14
90	191,00	1	7,73	2,27
126	188,50	1	7,62	2,38
300	187,50	1	7,60	2,40

pH = 7,14

Pol.-Dat, 60 / 8 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 243,13 mm

1,5	214,00	1	8,80	1,20
3	210,75	1	8,67	1,33
6	205,75	1	8,46	1,54
9	201,50	1	8,29	1,71
12	198,16	1	8,15	1,85
15	196,00	1	8,06	1,94
20	190,83	1	7,85	2,15
27,5	186,75	1	7,68	2,32
35	183,50	1	7,55	2,45
45	180,50	1	7,43	2,57
60	177,50	1	7,30	2,70
95	173,83	1	7,15	2,85
120	171,83	1	7,07	2,93
300	169,25	1	6,96	3,04

pH = 7,5

Pol.-Dat. 64 / 7 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 5 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 247,50 mm

Zeit min	I_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
1,5	202,75	1	8,20	1,80
3		1	7,90	2,10
6	194,50	1	7,46	2,54
9	177,83	1	7,19	2,81
12	172,42	1	6,97	3,03
15	167,83	1	6,79	3,21
20	161,17	1	6,52	3,48
27,5	153,00	1	6,21	3,79
35	148,25	1	5,99	4,01
45	142,75	1	5,77	4,23
60	138,50	1	5,60	4,40
92	131,00	1	5,30	4,70
120	127,83	1	5,17	4,83
300	125,50	1	5,07	4,93

pH = 7,82

Pol.-Dat. 63 / 7 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 5 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 245,00 mm

1,5	181,00	1	7,39	2,61
3	169,83	1	6,93	3,07
6	153,83	1	6,28	3,72
9	141,08	1	5,76	4,24
12	132,08	1	5,39	4,61
15	125,08	1	5,11	4,89
20	116,33	1	4,75	5,25
	231,75	0,5		
27,5	213,67	0,5	4,38	5,62
35	199,33	0,5	4,08	5,92
45	188,00	0,5	3,85	6,15
60	176,17	0,5	3,61	6,39
90	163,08	0,5	3,34	6,66
120	157,67	0,5	3,23	6,77
300	154,75	0,5	3,17	6,83

pH = 8,0

Pol.-Dat 64 / 8 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -2,0 / slow

$I_{gr} \sim 100\% = 247,00 \text{ mm}$

Zeit min	I_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
1,5	167,17	1	6,77	3,23
3	150,83	1	6,11	3,89
6	124,92	1	5,06	4,94
9	112,08	1	4,54	5,46
	223,92	0,5		
12	201,25	0,5	4,08	5,92
15	181,83	0,5	3,69	6,31
20	163,83	0,5	3,32	6,68
27,5	146,00	0,5	2,96	7,04
35	133,83	0,5	2,71	7,29
45	125,08	0,5	2,54	7,46
60	112,92	0,5	2,29	7,71
99	103,00	0,5	2,09	7,91
120	97,90	0,5	1,99	8,01
300	95,75	0,5	1,94	8,06

pH = 7,5 Hydroxid vor Adsorptivzugabe 5 Stunden gealtert.

Pol.-Dat. 64 / 8 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -2,0 / slow

$I_{gr} \sim 100\% = 247,44 \text{ mm}$

1,5	198,08	1	8,00	2,00
3	194,00	1	7,84	2,16
6	182,33	1	7,37	2,36
9	176,50	1	7,13	2,87
12	170,75	1	6,90	3,10
15	167,00	1	6,75	3,25
20	161,33	1	6,52	3,48
28	154,75	1	6,25	3,75
36	149,50	1	6,04	3,96
45	143,83	1	5,81	4,19
60	140,50	1	5,68	4,32
90	133,50	1	5,40	4,60
120	130,50	1	5,27	4,73

Abb. 30 Abhängigkeit der Sorption von der Zeit bei zwei verschiedenen Temperaturen
pH-Wert = 7,5, $c_{Mn}^{2+} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, die Suspension enthält zusätzlich NaCl.

T = 13° C

Pol.-Dat. 60 / 8,5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 4 / 2 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 216,00 mm

Zeit min	I_{gr} mm	E 10^8 /mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
1,5	184,50	1	8,54	1,46
3	179,83	1	8,33	1,67
6	175,33	1	8,12	1,88
9	172,00	1	7,96	2,04
12	169,00	1	7,82	2,18
15	166,50	1	7,71	2,29
20	162,50	1	7,52	2,48
27,5	159,83	1	7,40	2,60
35	157,50	1	7,29	2,71
45	155,00	1	7,18	2,82
60	153,33	1	7,10	2,90
90	150,17	1	6,95	3,05
120	148,66	1	6,71	3,29

T = 33° C

Pol.-Dat. 68 / 8 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 3 / 4 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 240,17 mm

1,5	171,00	1	7,12	2,88
3	154,50	1	6,43	3,57
6	137,00	1	5,70	4,30
9	128,50	1	5,35	4,65
12	120,50	1	5,02	4,98
15	116,17	1	4,84	5,16
	232,17	0,5		
20	220,00	0,5	4,58	5,42
28	206,50	0,5	4,30	5,70
36	198,50	0,5	4,13	5,87
45	192,50	0,5	4,00	6,00
62	182,00	0,5	3,79	6,21
96	175,00	0,5	3,65	6,35
120	170,50	0,5	3,55	6,45

Abb. 31 analog zu Abb.30, die Suspension enthält zusätzlich NaClO_4

$T = 13^\circ \text{C}$

Pol.-Dat. $68 / 8 / 1 \cdot 10^{-8} / 3 / 4 / -1,25 / -2,0 / \text{slow}$

$l_{\text{gr}} 100\% = 246,88 \text{ mm}$

Zeit min	l_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
1,5	205,42	1	8,32	1,68
3	203,00	1	8,22	1,78
6	198,00	1	8,02	1,98
9	196,00	1	7,94	2,06
12	192,92	1	7,81	2,19
15	191,00	1	7,74	2,26
20	187,16	1	7,58	2,42
27,5	184,33	1	7,47	2,53
35	181,83	1	7,37	2,63
45	180,00	1	7,30	2,70
60	177,50	1	7,19	2,81
90	173,33	1	7,02	2,98
120	172,00	1	6,97	3,30

$T = 33^\circ \text{C}$

Pol.-Dat. $68 / 8 / 1 \cdot 10^{-8} / 3 / 4 / -1,25 / -2,0 / \text{slow}$

$l_{\text{gr}} 100\% = 248,75 \text{ mm}$

1,5	188,83	1	7,59	2,41
3	174,13	1	7,00	3,00
6	156,92	1	6,31	3,69
9	144,75	1	5,82	4,18
12	135,25	1	5,44	4,56
15	128,13	1	5,15	4,85
20	119,08	1	4,79	5,21
	238,25	0,5		
27,5	219,00	0,5	4,40	5,60
35	207,50	0,5	4,17	5,83
45	192,50	0,5	3,87	6,13
67	176,75	0,5	3,55	6,45
95	170,75	0,5	3,43	6,57
125	164,75	0,5	3,31	6,69

Abb. 32 analog zu Abb. 30, die Suspension enthält zusätzlich Na_2SO_4 , der pH-Wert beträgt während der gesamten Messzeit 7,0

$T = 13^\circ \text{C}$

Pol.-Dat. 64 / 8,5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 4 / 7 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 234,60 mm

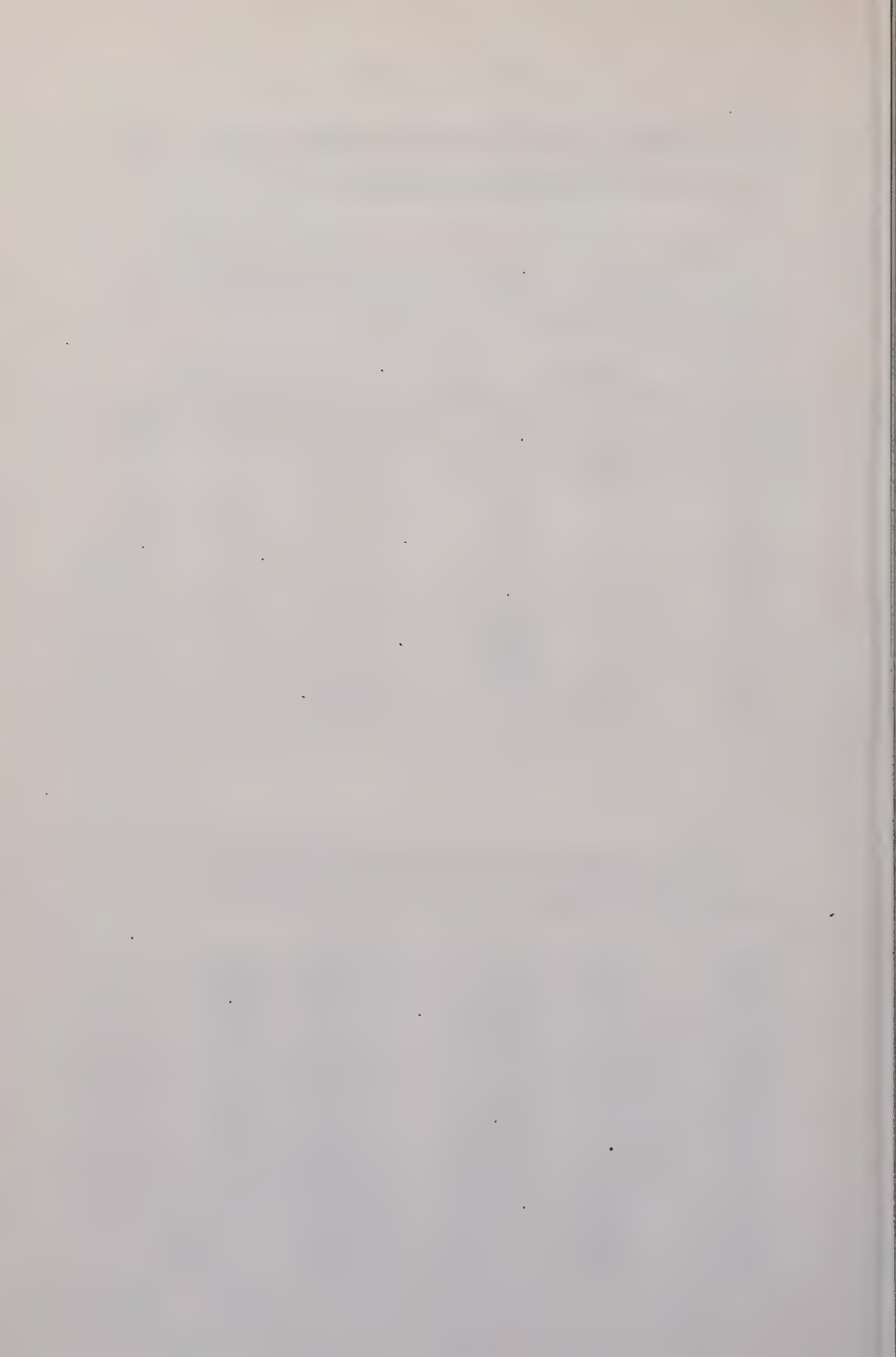
Zeit min	I_{gr} mm	E 10^8 A/mm	c_{Rest} 10^4 mol/l	c_{ad} 10^4 mol/l
1,5	161,17	1	6,87	3,13
3	159,67	1	6,81	3,19
6	158,00	1	6,73	3,27
9	157,16	1	6,70	3,30
12	156,58	1	6,67	3,33
20	154,42	1	6,58	3,42
35	153,00	1	6,52	3,48
60	152,75	1	6,51	3,49
90	152,50	1	6,50	3,50
120	151,00	1	6,44	3,56

$T = 33^\circ \text{C}$

Pol.-Dat 65 / 8,5 / $1 \cdot 10^{-8}$ / 4 / 6 / -1,25 / -2,0 / slow

I_{gr} 100% = 232,70 mm

1,5	124,75	1	5,36	4,64
3	122,83	1	5,28	4,72
6	121,17	1	5,21	4,79
9	122,00	1	5,24	4,76
12	120,00	1	5,16	4,84
20	119,00	1	5,11	4,89
35	116,83	1	5,02	4,98
60	114,50	1	4,92	5,08
120	111,67	1	4,78	5,22

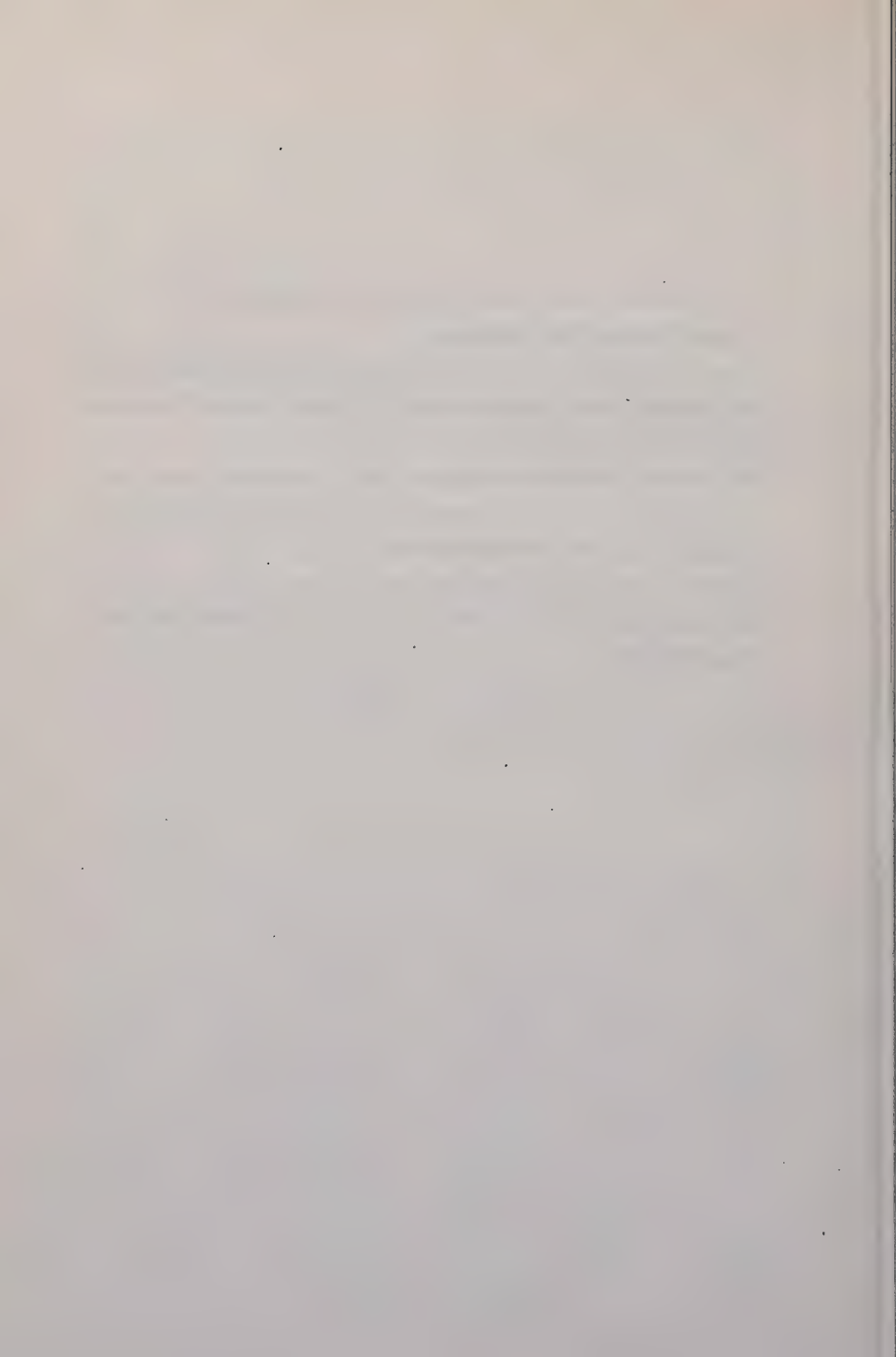


Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Professor Dr. W. Schulze, dem Direktor dieses Institutes, möchte der Verfasser für die verständnisvolle Förderung und ständige Diskussionsbereitschaft aufrichtig Dank sagen.

Durch viele wertvolle Ratschläge und sein unermüdliches Interesse hat Herr Professor Dr. J. Simon wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ihm gilt mein besonderer Dank.

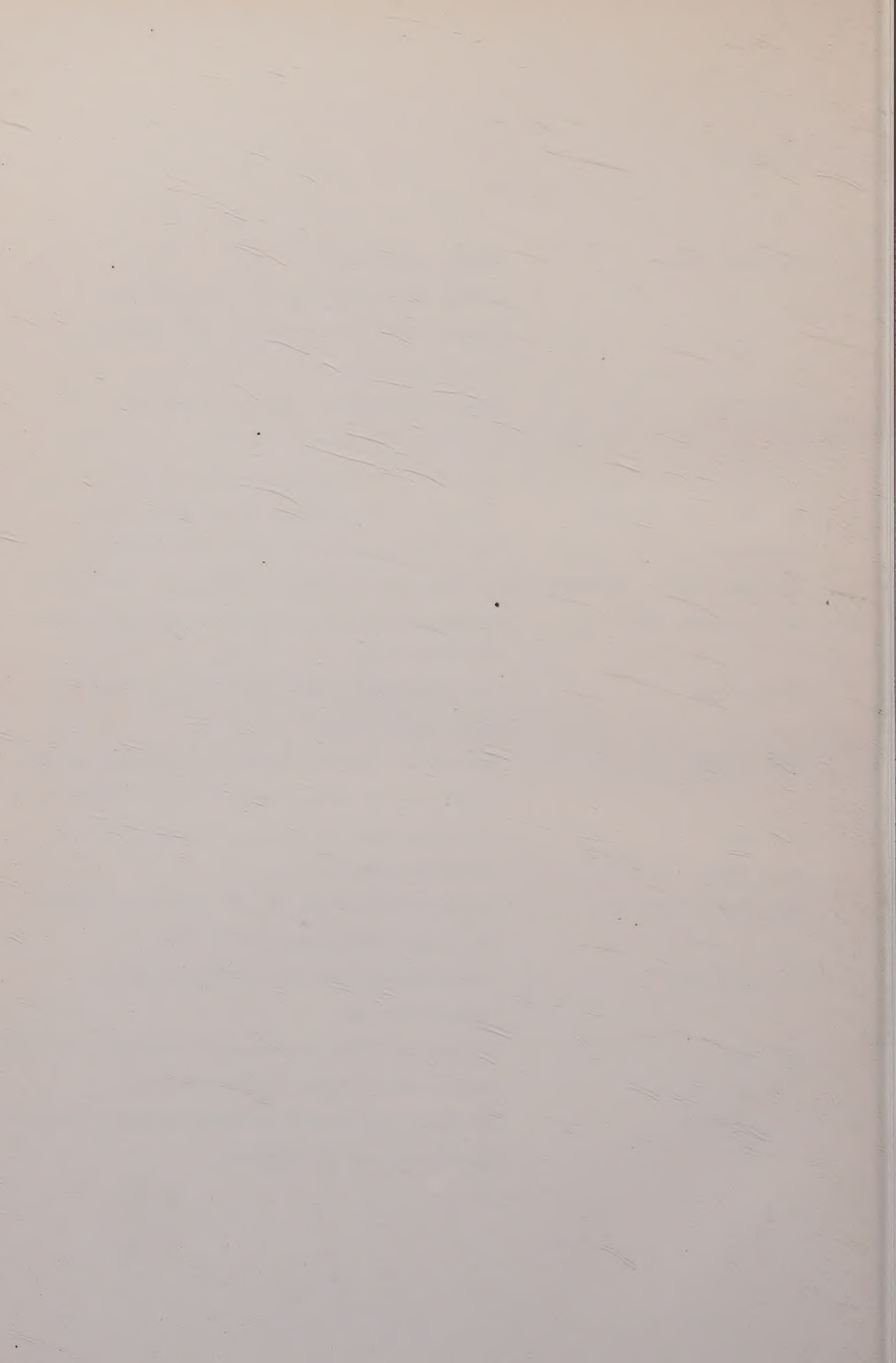
Außerdem danke ich allen Kollegen und Mitarbeitern dieses Hauses, die mir bei meiner Tätigkeit behilflich waren, für ihre Bemühungen und Freundlichkeit.



Lebenslauf

19. April 1943 Geburt in Potsdam.
Vater: Bernhard Friedemann, Optikermeister.
Mutter: Elisabeth Friedemann, geb. Oesterwitz.
Geschwister: zwei.
- 1949 - 1961 Besuch der Helmholtz-Schule in Potsdam; bis 1957
war ich Schüler der Grundschule, danach folgten
vier Jahre als Oberschüler in altsprachlichem Zweig.
25. Mai - 3. Juni 1961 Ablegen der Reifeprüfung. Gesamtnote: gut.
- August 1961 Übersiedlung aus der DDR nach West-Berlin.
- September 1961 - September 1962 Schüler der Askanischen Schule, Berlin-Tempelhof.
28. September 1962 Anerkennungsprüfung zum Reifezeugnis der Helmholtz-
Schule Potsdam.
- Oktober 1962 Immatrikulation an der Freien Universität Berlin im
Studienfach Chemie.
- 1962 - 1969 Studium der Chemie in Berlin; Finanzierung teils mit
staatlichem Stipendium, teils aus eigener Arbeit.
- Mai 1966 Vorprüfung zur Diplomprüfung, Gesamtnote: gut.
- März 1969 Mündliche Diplomprüfung.
- Mai 1969 - April 1970 Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Schulze am Institut
für Anorganische Chemie der FU Berlin.
27. April 1970 Erhalt des Zeugnisses über die Diplomprüfung.
Gesamturteil: gut.
- Mai 1970 Assistent mit Teilzeitvertrag am Institut für Anorganische
Chemie der FU Berlin (Fachbereich 21).
1. April 1972 Ernennung zum wissenschaftlichen Assistenten (Beamter
auf Widerruf) an der FU Berlin.





Dissertationsdruck Fred Höpfner 312 88 85
Pestalozzistr. 106 (Ecke Weberstr.) 1 Berlin 12 313 81 98

